Darstellung hydrophiler Gele durch vernetzende Copolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Werner Krappitz
aus Siek

Marburg/Lahn 1979

Fotodruck Symon und Wagner OHG · 3550 Marburg · Biegenstraße 5

Darstellung hydrophiler Gele durch vernetzende Copolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Werner Krappitz
aus Siek

Marburg/Lahn 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am	11. 7. 1979
Tag der mündlichen Prüfung	19. 7. 1979
Berichterstatter:	Prof.Dr. W.Heitz
Mitberichterstatter:	Prof.Dr.W.Ruland

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Theorie der Gelchromatographie	4
3.	Technik der vernetzenden Perlcopolymerisation	7
	3.1 Homogen-vernetzende Perlcopolymerisation	8
	3.2 Heterogen-vernetzende Perlcopolymerisation	9
4.	Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Eigenschaften heterogen-vernetzter Perlcopolymerisate des N-Vinyl-N-methyl-acetamids	10
	4.1 Die Inertkomponente	10
	4.2 Der Salzzusatz zur äußeren Phase	24
	4.3 Das Schutzkolloid	29
	4.4 Die Konzentration der Vernetzungskomponente	30
	4.5 Der Zusatz eines Emulgators	32
5.	Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen einiger Gele	35
6.	Gelchromatographische Trennungen von Polyäthylenglykolen, Dextranen und Proteinen an ausgewählten Gelen	40
7.	Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Quellung vernetzter Substanzcopolymerer des N-Vinyl-N-methyl-acetamids	49
	7.1 Der Initiator	49
	7.2 Der Vernetzer	52
	7.3 Die Reaktionstemperatur	54

Seite

8. Die Reaktion von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit Dibenzoylperoxid und anderen Perverbindungen 57

9. Experimenteller Teil 74

9.1 Reinigung der verwendeten Reagenzien 74

9.2 Darstellung der Perlcopolymerisate und ihre Aufarbeitung 75

9.2.1 Zusammenstellung der Perlcopolymerisate 79

9.3 Aufbau der gelchromatographischen Apparatur 85

9.4 Probenvorbereitung für die Quellversuche an den Substanzcopolymerisaten 86

9.5 Darstellung der Reaktionsprodukte von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit verschiedenen Perverbindungen 87

9.6 Bestimmung der Carboxylgruppengehalte in verschiedenen Reaktionsgemischen des N-Vinyl-N-methyl-acetamids mit Dibenzoylperoxid 87

9.7 Darstellung von Divinyladipat 88

9.8 Darstellung von Diglykolsäuredivinylester 88

9.9 IR-Spektroskopie 90

9.10 ^{1}H-NMR-Spektroskopie 90

9.11 Gelchromatographie 90

10. Zusammenfassung 92

11. Literaturverzeichnis 95

1. Einleitung und Problemstellung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Herstellung hydrophiler Gele durch vernetzende Copolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid.
Die Gelpermeations-Chromatographie, auch Gelchromatographie genannt, ist heute eine Standardmethode zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie und ein bevorzugtes Verfahren zur Trennung und Reinigung von Biopolymeren. Es handelt sich hier um ein Verfahren, das Trennungen auf Grund von Molekulargewichtsunterschieden - oder exakter Molekülgrößenunterschieden - erlaubt [1,2]. Einen wesentlichen Meilenstein bei der Entwicklung dieser Methode setzten Porath und Flodin [3] 1959 durch die Einführung vernetzter Dextrane als stationäre Phase bei der Trennung in wäßrigen Systemen. Dieses Gel ist in Perlform unter dem Namen "Sephadex" *) im Handel. Neben "Sephadex" gibt es heute noch einige andere hydrophile Gele auf der Basis von Agar, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol. Die Verwendung der genannten Gele ist auf wäßrige Lösungen beschränkt. Daher finden sie hauptsächlich Anwendung in der Biochemie und in der Medizin.
Gele, die sich für die Gelchromatographie in organischen Lösungsmitteln eignen, kennt man erst seit 1964. Durch Copolymerisation von Methylmethacrylat mit Äthylenglykoldimethacrylat erhielt Determann [4] ein lipophiles Gel. Einen weiteren großen Fortschritt brachten die ebenfalls 1964 von Moore [5] entwickelten makroporösen Polystyrolgele. Durch Zusatz inerter Verdünnungsmittel bei der Polymerisation erhielt er Gele, die sich in einem abgestuften Molekulargewichtsbereich von 10^2 bis 10^{10} hervorragend für gelchromatographische Trennungen eigneten. Diese Gele sind unter dem Namen "Styragel" im Handel **). Erwähnenswert sind noch die Polyvinylacetatgele [6], die ebenfalls zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung und zur Fraktionierung von Polymeren in einem organischen Lösungsmittel geeignet sind.

Außer den rein organischen Gelen finden auch anorganische Gele wie poröse Gläser und Kieselgele in der Gelchromatographie Verwendung.

---

*) Hersteller: Pharmacia AB , Uppsala, Schweden
**) Hersteller: Waters Ass., Inc., Framingham, Mass.(USA)

Ziel dieser Arbeit ist es, hydrophile Gele auf der Basis von N-Vinyl-N-methyl-acetamid zu entwickeln.

Zu den gewünschten Eigenschaften gehört unter anderem die Biostabilität, d.h. die hydrophile Phase soll gegenüber Mikrobenbefall resistent sein. Denn bei der biologischen Zerstörung entsteht feindisperses Material, das zu einer Verminderung der Durchflußgeschwindigkeit führt und die Säulen verstopft.

Weiterhin sollte das Gel druckstabil sein, d.h. die Gelperlen dürfen unter dem Druck des Elutionsmittels nicht kollabieren. Dies würde ebenfalls zum Verstopfen der Säulen führen.

Das Gel darf beim Trennvorgang keine Adsorptionserscheinungen gegenüber dem zu trennenden Substanzgemisch zeigen, da sonst das gelchromatographische Prinzip durchbrochen wird.

Auch sollte es möglich sein, das Ausschlußmolekulargewicht der Gele durch Änderung der Polymerisationsbedingungen in weiten Grenzen zu variieren.

Um günstige Strömungsverhältnisse in den Chromatographiesäulen zu erzielen, sollte das Copolymerisat in Perlform hergestellt werden.
Bei Polymeren des N-Vinyl-N-methyl-acetamids sind auf Grund der chemischen Struktur keine prinzipiellen Schwierigkeiten bezüglich mangelhafter Biostabilität und unerwünschter Adsorptionserscheinungen zu erwarten.
Um mechanisch stabile Gele, die für Trennungen bis zu sehr hohen Molekulargewichtsbereichen verwenbar sind, synthetisieren zu können, muß man das zuerst von Moore [5] angewandte Verfahren der heterogen-vernetzenden Copolymerisation ausnutzen.
Ein zusätzlicher Vorteil so hergestellter makroporöser Copolymerer gegenüber den Standardcopolymeren ist ihre osmotische Stabilität, d.h. die Gelperlen erleiden beim Umquellen und Entquellen nur geringe Volumenänderungen.
Zur Herstellung dieser makro- oder auch permanentporös genannten Gele benötigt man, wie von Platt [7] zusammengefaßt, eine Vernetzerkomponente, die sich nahezu ideal mit der eingesetzten Monovinylverbindung copolymerisieren läßt. Diese Forderung wird für N-Vinyl-N-methyl-acetamid von Divinylestern [8] erfüllt.

In der Diplomarbeit [8] wurden Copolymerisationsversuche von N-Vinyl-N-methyl-acetamid (M_1) mit Vinylacetat (M_2; $r_1 = 0,74$; $r_2 = 0.51$), Methylmethacrylat (M_2; $r_1 = 0,008$; $r_2 = 4,98$), Methylacrylat (M_2; $r_1 = 0,005$; $r_2 = 0,94$), Vinylbutyläther (M_2; $r_1 = 10,6$; $r_2 = 0,33$), Vinyldodecyläther (M_2; $r_1 = 6,02$; $r_2 = 0,027$) und Vinyloctadecyläther (M_2; $r_1 = 82,3$; $r_2 = 0,000$) durchgeführt und durch Analyse der Copolymerisate die Copolymerisationsparameter sowie die Q-, e-Werte des N-Vinyl-N-methyl-acetamids bestimmt. Lediglich Vinylacetat zeigt nahezu ideales Copolymerisationsverhalten und liefert für die Q-, e-Werte des N-Vinyl-N-methyl-acetamids $Q = 0,053$ und $e = -1,22$. In Analogie zum Vinylacetat sollten andere Vinylester ähnliches Copolymerisationsverhalten mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid zeigen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Eigenschaften heterogen-vernetzter Perlcopolymerisate von N-Vinyl-N-methyl-acetamid untersucht werden. Die so erzeugten Gele waren auf ihre Brauchbarkeit für die Gelchromatographie zu prüfen.

2. Theorie der Gelchromatographie

Die Gelchromatographie ist eine Methode zur Trennung, Reinigung und Analyse von Substanzgemischen. Wie bei jedem anderen chromatographischen Verfahren wird eine mobile Phase mit der Gelegenheit zum Stoffaustausch an einer stationären Phase vorbeigeführt. Als mobile Phase wird eine Flüssigkeit verwendet, die das zu trennende Substanzgemisch gut löst. Zur Aufnahme der stationären Phase, die bei diesem Sonderfall der Chromatographie aus der gleichen Flüssigkeit wie die mobile Phase besteht, dient ein Material mit Porenstruktur. Dieses Packungsmaterial, dessen Poren mit ruhendem Elutionsmittel gefüllt sind, soll im weiteren als stationäre Phase bezeichnet werden. Solche stationären Phasen gestatten die Trennung von Substanzen, deren Moleküle kleiner als die vorhandenen Poren sind, von höhermolekularen Produkten. Besitzt die stationäre Phase keine einheitliche Porengröße, so tritt eine Fraktionierung in dem Molekulargewichtsbereich auf, der der Porengrößenverteilung entspricht.

Ein dreidimensional vernetztes Gel besitzt im gequollenen Zustand eine solche Porengrößenverteilung und kann daher zur gelchromatographischen Trennung eingesetzt werden. Man gibt dazu ein Substanzgemisch in den Lösungsmittelfluß am Kopf der mit einem solchen Gel gefüllten Säule und verfolgt die Auftrennung im Eluat. Alle Moleküle, die größer sind als die Poren des Gels, erscheinen im Eluat, wenn das Volumen der ausgeflossenen Flüssigkeit dem Lösungsmittelvolumen zwischen den Gelkörnern (V_o) entspricht. Dieses Volumen V_o wird Ausschlußvolumen genannt. Die letzte Substanz tritt aus der Säule aus, wenn ein zusätzliches Volumen ausgeflossen ist, das in etwa dem Lösungsmittelvolumen in den Gelkörnern (V_i) entspricht. Die gesamte gelchromatographische Trennung findet innerhalb dieses schmalen Bereiches zwischen V_o und V_o+V_i statt (siehe Abb. 1). Daher ist die Trennwirksamkeit wesentlich stärker eingeschränkt als bei anderen chromatographischen Verfahren.

Den Molekülen, die in die Poren eindringen können, steht neben V_o ein Bruchteil α des Innenvolumens V_i zur Verfügung. Hieraus resultiert die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit der verschiedenen Substanzen. Sie werden in der Reihenfolge abnehmender Molekulargewichte eluiert.

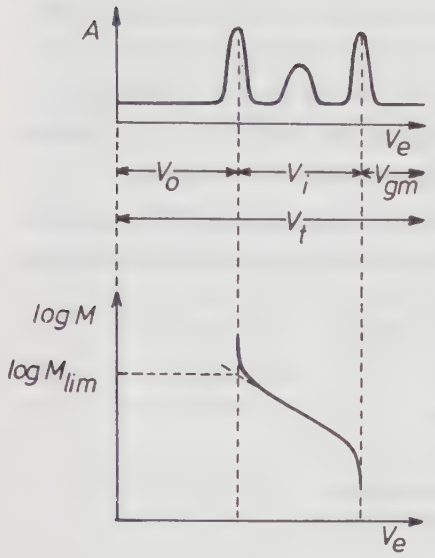


Abb.1:

Elutionsverhalten bei gelchromatographischen Versuchen.

A = Schreiberausschlag
V_e = Elutionsvolumen
V_o = Ausschlußvolumen
V_i = Innenvolumen
V_{gm} = Volumen der Gelmatrix
V_t = Gesamtsäulenvolumen
M_{lim} = Ausschlußmolekulargewicht

Die Gelchromatographie kann man als eine netzwerklimitierte Verteilung beschreiben[9]. Sie ist eine indirekte Methode zur Molekülgrößenbestimmung, und jede Säulenanordnung muß kalibriert werden.

Zur Kalibrierung einer Säulenanordnung trägt man den Logarithmus des Molekulargewichts molekulareinheitlicher Substanzen gegen ihr Elutionsvolumen V_e auf. Die erhaltene Kurve ist meistens über einen weiten Bereich linear (siehe Abb.1). Das durch Extrapolation dieser Geraden beim Elutionsvolumen $V_e = V_o$ erhaltene Molekulargewicht bezeichnet man als Ausschlußmolekulargewicht M_{lim}.
Die Effektivität einer gelchromatographischen Säule der Länge L wird durch die theoretische Bodenhöhe H bzw. die Anzahl der theoretischen Böden N und ihren Trennbereich gekennzeichnet.

$$H = \frac{L}{N} \qquad (1)$$

Der Begriff wurde aus der Destillationstechnik entliehen, ist jedoch nur qualitativ damit vergleichbar[10]. Die Anzahl der theoretischen Böden ist wie folgt definiert,

$$N = \left(\frac{V_m}{\sigma}\right)^2 = 16\left(\frac{V_m}{b}\right)^2 \qquad (2)$$

wobei V_m das Elutionsvolumen am Maximum des Peaks einer molekulareinheitlichen Substanz darstellt, σ die Standardabweichung des gaussförmigen Elutionspeaks in ml und b die Basisbreite des Peaks ebenfalls in ml ist. Die Basisbreite b erhält man durch Anlegen der Wendetangenten an den Elutionspeak als Elutionsvolumen zwischen den Schnittpunkten der Tangenten mit der Basislinie.

Die van Deemter-Gleichung gibt, wie auch experimentell gefunden [11], für die die Güte einer gelchromatographischen Trennung im wesentlichen bestimmende Größe H folgende Abhängigkeit:

$$H = a\,dp + b\frac{D}{v} + c\,\frac{dp^2 v}{D} \qquad (3)$$

H	=	theoretische Bodenhöhe
a, b, c	=	Konstanten
dp	=	Partikeldurchmesser
D	=	Diffusionskoeffizient der Proben
v	=	lineare Elutionsgeschwindigkeit

Das erste Glied von Gleichung (3) beinhaltet die Streudiffusion, welche durch die Güte der Packung verursacht wird. Bei einheitlicher Partikelgröße und gleichmäßiger Säulenpackung beträgt dieser Beitrag zu H etwa das Zweifache des Partikeldurchmessers.

Die Longitudinaldiffusion wird durch den zweiten Term der Gleichung (3) beschrieben. Der Diffusionsbeitrag ist zu vernachlässigen, wenn die Elutionszeit pro Meter Säulenlänge nicht mehr als wenige Stunden beträgt, bei Molmassen um 1000 etwa einen Tag und bei Polymeren mehrere Tage. Solange man diese Zeiten im entsprechenden Molmassenbereich nicht überschreitet, wird eine Verringerung der Elutionsgeschwindigkeit auf Grund des dritten Terms (Widerstand im Massenübergang) der Gleichung (3) stets zu einer Verbesserung der Trennungen führen. Noch günstiger als im ersten Term wirkt sich im dritten Term eine Verringerung des Partikeldurchmessers auf die Trennungen aus. Die üblichen Partikeldurchmesser in der Gelchromatographie liegen zwischen 30 - 100 µm.

Einen Überblick bis zum Jahre 1967 über die Gelchromatographie und ähnliche Techniken gibt Determann [1]. Eine neuere Übersichtsarbeit wurde von Heitz [2] herausgegeben.

3. Technik der vernetzenden Perlcopolymerisation

Die Darstellung der vernetzten Copolymerisate des N-Vinyl-N-methyl-acetamids kann grundsätzlich nach den üblichen Methoden erfolgen. Die Polymerisation kann in Substanz, in Lösung, in Emulsion, als Fällungs- oder Perlpolymerisation durchgeführt werden. Da die Polymerisate als Gele in der Gelchromatographie eingesetzt werden sollen, ist es vorteilhaft, sie in Perlform zu erzeugen; Säulenpackungen aus kugelförmigen Teilchen besitzen einen geringeren Strömungswiderstand und gestatten es, hohe Durchflußgeschwindigkeiten und Trennleistungen [12] zu erzielen. Zur Herstellung solcher kugelförmiger Teilchen bedient man sich der Perl- bzw. Perlcopolymerisation.

Die allgemeine Technik der Perlcopolymerisation besteht darin, daß man eine Mischung aus den beiden Comonomeren und dem Initiator in Wasser durch Rühren suspendiert und anschließend innerhalb der einzelnen Tröpfchen polymerisiert. Die Perlpolymerisation ist also im Prinzip eine wassergekühlte Polymerisation in Substanz. Wichtige Bedingungen bei dieser Technik sind, die zu polymerisierenden Monomeren dürfen sich nicht oder kaum in Wasser lösen, dagegen müssen sie mit ihren eigenen Polymeren verträglich sein. Sollte die Bedingung der Wasserunlöslichkeit nicht erfüllt sein, so muß man durch geeignete Methoden (z.B. Aussalzen der organischen Phase) die Wasserlöslichkeit unterdrücken oder gar in inverser Phase arbeiten. Um ein Zusammenfließen der einzelnen Tröpfchen zu verhindern, setzt man der wäßrigen Phase ein Schutzkolloid zu. Als Schutzkolloide werden im allgemeinen wasserlösliche Kolloide verwendet, z.B. Agar-Agar, Pektine, Leim, Gelatine, Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, etc. . Es bildet sich neben der Perlsuspension eine Emulsion der Monomerphase, so daß neben dem Perlpolymerisat ein Emulsionspolymerisat entsteht. Eine 100 %-ige Ausbeute an Perlen wird daher fast nie erhalten. Um die Emulsionspolymerisation zurückzudrängen, kann man der wäßrigen Phase Inhibitoren zusetzen, z.B. Kupfer-II-salze oder Ammoniumrhodanid.

Wenn die Polymerisation ungefähr 20 bis 30 % Umsatz erreicht hat, beginnt ein kritisches Stadium, in dem die Tröpfchen, die jetzt aus einer hochviskosen Lösung des Polymeren im Monomeren bestehen, außerordentlich leicht zusammenlaufen.

Der Ansatz kann in diesem Zwischenstadium zu einer kompakten Masse koagulieren. Deshalb ist es nötig, durch geeignete Versuchsbedingungen dieses klebrige Zwischenstadium möglichst schnell zu durchlaufen. Die Auswahl und Konzentration eines wirkungsvollen Schutzkolloids und eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit verhindern am sichersten die Koagulation.

Die Größe der bei der Perlpolymerisation gebildeten kugelförmigen Teilchen wird von folgenden Faktoren beeinflußt: der Rührgeschwindigkeit, dem Phasenverhältnis zwischen der wäßrigen und der organischen Phase, der Art und der Konzentration des Schutzkolloids, der Reaktionstemperatur, der Art des Monomeren, der Zusammensetzung der organischen Phase und der dadurch bedingten Viskosität. Bei gleicher Gefäß- und Rührerform hat die Rührgeschwindigkeit den größten Einfluß auf die Perlgröße, und zwar nimmt der Teilchendurchmesser - wie zu erwarten - mit wachsender Umdrehungszahl des Rührers ab.

3.1 Homogen-vernetzende Perlcopolymerisation

Ein Spezialfall zur Herstellung stationärer Phasen für die Gelchromatographie ist die homogen-vernetzende Copolymerisation [6].

Von homogen-vernetzender Copolymerisation spricht man, wenn das Herstellungsverfahren zur Erzeugung einer stationären Phase darin besteht, eine Monovinylverbindung mit einer geeigneten Divinylverbindung zu copolymerisieren, so daß die Vernetzermenge allein die Maschenweite des vernetzten Copolymerisats und damit die Porengröße des Gels im gequollenen Zustand bestimmt. Man spricht hier von Quellungsporosität, da lediglich im gequollenen Zustand eine Porosität vorhanden ist. Ein homogen-vernetztes Gel ist für die Trennung von Oligomeren geeignet, wenn die Vernetzermenge etwa zwischen 1 und 5 Mol-% der Mischung beträgt. Mit sinkender Vernetzerkonzentration verschiebt sich der gelchromatographische Trennbereich solcher Gele zu höheren Molekulargewichten. Da mit sinkender Vernetzerkonzentration die Quellung zunimmt, bestimmt die mechanische Festigkeit im gequollenen Zustand die Grenze der Anwendbarkeit solcher Gele. Polymere mit Molekulargewichten > 5000 können an diesen Gelen nicht mehr getrennt werden.

3.2 Heterogen-vernetzende Perlcopolymerisation

Der andere Spezialfall bei der Perlcopolymerisation zur Darstellung stationärer Phasen für die Gelchromatographie ist die heterogen-vernetzende Copolymerisation [6].

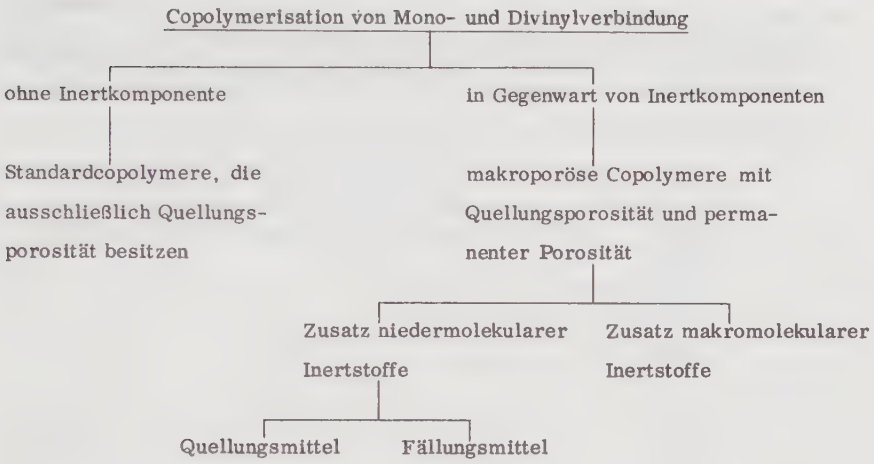
Enthält die Monomerphase bei der Copolymerisation außer der Monovinylverbindung, der Vernetzungskomponente und dem Initiator noch ein inertes Verdünnungsmittel, so werden die entstehenden Copolymerisate als heterogen-vernetzt bezeichnet. Bei einem hohen Vernetzeranteil tritt während dieser heterogen-vernetzenden Copolymerisation in jedem einzelnen polymerisierenden Tropfen eine Phasentrennung ein und man erhält ein Polymerisat, das aufgebaut ist aus einer festen Polymermatrix, die praktisch keine Quellung zeigt, und aus Poren, die mit Inertkomponente gefüllt sind. Entfernt man die Inertkomponente, so erhält man ein Polymerisat, das auch im ungequollenen Zustand porös ist (permanente Porosität oder auch Makroporosität genannt). Es kann daneben, je nach Vernetzergehalt, noch Quellungsporosität vorhanden sein. So hergestellte Gele sind auf Grund ihrer Makroporen zur Trennung hochmolekularer Polymerer, in bestimmten Fällen bis zu Molekulargewichten von 10^{10}, anwendbar und besitzen über dies hinaus noch sehr gute mechanische Eigenschaften.

4. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Eigenschaften heterogen-vernetzter Perlcopolymerisate des N-Vinyl-N-methyl-acetamids

Der heterogen-vernetzenden Perlcopolymerisation bedient man sich zur Erzeugung von Gelen mit makroporöser Struktur. Die Entstehung der makroporösen Struktur ist von der Polymerisationstechnik, besonders der Menge und Art der Inertkomponente und vom Vernetzungsgrad abhängig.
Qualitativ kann man sagen, daß bei gegebenem Vernetzungsgrad die Zugabe der Inertkomponente zum Monomerengemisch zur Erhöhung der Quellungsporosität und ab einer bestimmten Konzentration zur Entstehung der permanenten Porosität führt. Verschlechtert man die Güte des inerten Lösungsmittels für das Copolymere, so tritt, ebenfalls wie bei der Erhöhung des Vernetzungsgrades, die Bildung der permanent porösen Gelstruktur schon bei niedrigeren Konzentrationen der Inertkomponente auf [13].

4.1 Die Inertkomponente

Aufgabe der Inertkomponente bei der heterogen-vernetzenden Perlcopolymerisation ist es, die Monomermischung zu verdünnen und hierdurch bedingt die intramolekulare Vernetzung gegenüber der intermolekularen zu begünstigen. Dies führt im Verlauf der Polymerisation innerhalb jedes einzelnen Monomertröpfchens zur Bildung von stark vernetzten Zentren (Mikrogelen, Kernen), die im weiteren Reaktionsverlauf unter Bildung der makroporösen Struktur zusammenwachsen.
Als Inertkomponente kann man nieder- oder makromolekulare Stoffe verwenden, welche mit den beiden Monomeren gut mischbar sind, und keine Reaktionen mit diesen eingehen. Entsprechend ihrem Verhalten gegenüber den Copolymeren kann man die Inertkomponenten in Quellungs- und Fällungsmittel einteilen.
Einen allgemeinen Überblick über die Verfahren zur Herstellung der Polymergerüste gibt das folgende Schema.



Zur Auswahl und Unterscheidung geeigneter Inertkomponenten in Quellungs- und Fällungsmittel bedient man sich zweckmäßigerweise des Löslichkeitsparameters δ [14], der definiert ist durch Gleichung (4)

$$\delta = \sqrt[2]{\frac{H_V - RT}{V}} \qquad (4)$$

δ = Löslichkeitsparameter
H_V = Verdampfungsenthalpie
V = Molvolumen

Für eine ganze Reihe von Lösungsmitteln und Polymeren sind die Löslichkeitsparameter in der Literatur zusammengestellt [14,15].

Die Löslichkeitsparameter für Polymere lassen sich nicht über die Verdampfungsenthalpien ermitteln, da sich Polymere nicht unzersetzt verdampfen lassen. Zur Bestimmung des Löslichkeitsparameters eines Polymeren stellt man am besten ein schwach vernetztes Produkt her und bestimmt dessen Quellung in einer Reihe von Lösungsmitteln. Das Ausmaß der Quellung wird in Lösungsmitteln mit gleichem δ-Wert wie das Polymere am größten sein.

Die in Abbildung 2 und Tabelle 1 wiedergegebenen spezifischen Gelbettvolumina eines mit 2 Gew.-% Divinyladipat vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels lassen ein Quellungsmaximum zwischen 9,5 und 11 der δ-Skala erkennen.

Abhängig von der Tendenz des Lösungsmittels zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen findet man reine Fällungsmittel nur unterhalb $\delta = 9,5$. Die verwendeten Lösungsmittel mit δ-Werten größer 11 sind alle mehr oder weniger gute Quellungsmittel für das Polymere.

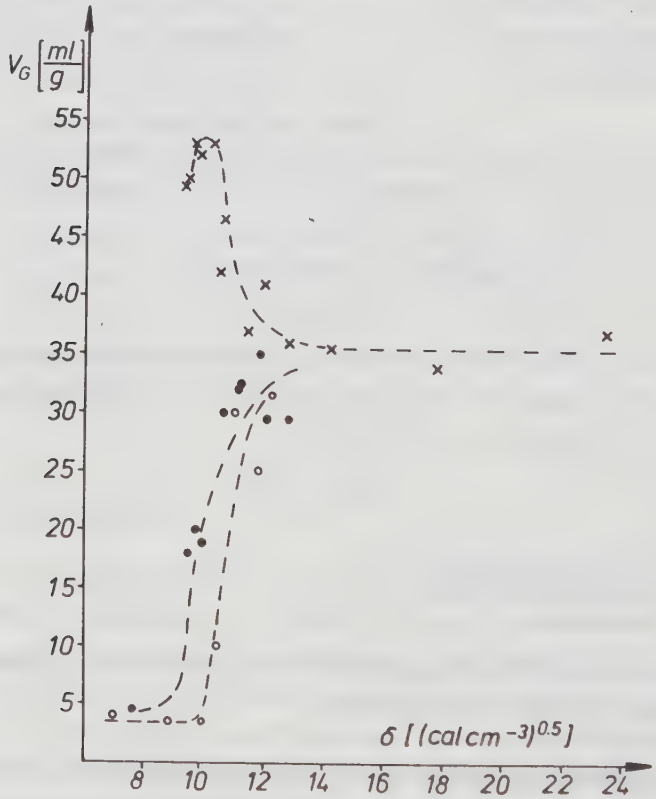


Abb. 2:

Spezifisches Gelbettvolumen V_G eines mit 2 Gew.-% Divinyladipat vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels (siehe Ansatz 214, Tab. 16) in Abhängigkeit vom Löslichkeitsparameter δ nach Werten der Tabelle 1 .
Flüssigkeiten mit x starker, • mittlerer und o schwacher Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 1:

Gelbettvolumen V_G eines mit 2 Gew.-% Divinyladipat vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels (siehe Ansatz 214, Tab. 16) und Löslichkeitsparameter der Quellungsmittel.

HB: Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen
s = starke, m = mittlere, p = schwache
δ_d: Komponente der Dispersionskräfte
δ_p: Komponente der polaren Wechselwirkungskräfte
δ_h: Komponente der Wasserstoffbrückenbindungskräfte

Quellungsmittel	HB	δ	δ_d	δ_p	δ_h	V_G
		[(cal cm^{-3})^{0,5}]				[ml/g]
iso-Octan	p	7,0	7,0	0	0	4,0
Diäthyläther	m	7,6	7,0	1,4	2,5	4,5
Toluol	p	8,9	8,8	0,7	1,0	3,5
Tetrahydrofuran	m	9,5	8,2	2,8	3,9	18,0
Laurylalkohol	s	9,4	7,5	1,6	5,5	49,5
Äthylhexanol	s	9,8	7,8	1,6	5,8	52,0
Undecanol	s	9,5	7,5	1,6	5,7	50,0
Decanol	s	9,7	7,5	1,6	6,0	53,0
Aceton	m	9,8	7,6	5,1	3,4	20,0
Schwefelkohlenstoff	p	10,0	10,0	0	0	3,5
Dioxan-1,4	m	10,0	9,3	0,9	3,6	19,0
Octylalkohol	s	10,3	7,6	1,6	6,8	53,0
Acrylnitril	p	10,5				10,0
Äthylenglykolmonoäthyläther	m	11,9	7,9	4,5	7,0	35,0
tert.-Butanol	s	10,6				42,0
Dimethylphthalat	m	10,7				30,0
Amylalkohol	s	10,6	7,8	2,2	6,8	46,5
Nitroäthan	p	11,1	7,8	7,6	2,2	30,0
Furfural	m	11,2				32,0
N-Methyl-pyrrolidon	m	11,3				32,5
iso-Propanol	s	11,5				37,0
Acetonitril	p	11,9	7,5	8,8	3,0	25,0
n-Propanol	s	12,0	7,8	3,3	8,5	41,0
Dimethylsulfoxid	m	12,9	9,0	8,0	5,0	29,5
N,N-Dimethylformamid	m	12,1	8,5	6,7	5,5	29,5
Äthanol	s	12,9	7,7	4,3	9,5	36,0
Nitromethan	p	12,3	7,7	9,2	2,5	31,5
Methanol	s	14,3	7,4	6,0	10,9	35,5
Formamid	s	17,8	8,4	12,8	9,3	34,0
Wasser	s	23,5	6,0	15,3	16,7	37,0

Die Darstellung der Meßwerte in Abbildung 2 zeigt nicht, wie vielleicht erwartet, einen geschlossenen Kurvenzug für alle Meßpunkte, sondern unterschiedliche Kurvenverläufe für die einzelnen Lösungsmittelklassen, abgestuft nach ihrer Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Löslichkeitsparameter, bzw. die Wechselwirkungen der Substanzen untereinander sich aus mehreren Komponenten (Dispersionskräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungskräfte, induzierte Dipolwechselwirkungskräfte, Wasserstoffbrückenbindungskräfte) zusammensetzen. Hansen [15] hat die wenig unterschiedlichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungskräfte und die induzierten Dipolwechselwirkungskräfte zu polaren Wechselwirkungskräften zusammengefaßt und nach Gleichung (5) die Löslichkeitsparameter in drei Komponenten zerlegt.

$$\delta = \sqrt[2]{\delta_d^{\,2} + \delta_p^{\,2} + \delta_h^{\,2}} \qquad (5)$$

δ = Löslichkeitsparameter
δ_d = Komponente der Dispersionskräfte
δ_p = Komponente der polaren Wechselwirkungskräfte
δ_h = Komponente der Wasserstoffbrückenbindungskräfte

Trägt man nun wie in Abbildung 3 die spezifischen Gelbettvolumina in die Fläche $\delta_p - \delta_h$ ein, so erhält man bei dieser dreidimensionalen Darstellung eine Fläche für alle verwendeten Lösungsmittel. Die Komponente der Dispersionskräfte kann vernachlässigt werden, da sie sich bei den einzelnen Lösungsmitteln nur geringfügig unterscheidet.

Da die Löslichkeitsparameter jedoch nur Richtlinien darstellen, ist die Darstellung nach Abbildung 2 zur Klassifizierung einer Inertkomponente ausreichend.

Als Inertkomponente verwendet man günstigerweise Lösungsmittel, die die gleiche oder noch besser eine größere Affinität zur Außenphase haben als das betrachtete Polymersystem. Unter diesen Umständen besteht nicht die Gefahr einer makroskopischen Entmischung, die zur Ansammlung des Polymeren an der Phasengrenzfläche (Innenphase / Außenphase) und zur Bildung von Hohlperlen führen könnte [16]. Die nach diesem Gesichtspunkt zur Herstellung makroporöser Poly-N-vinyl-N-methylacetamidgele in Frage kommenden Inertkomponenten sind ebenfalls wie das Monomere, mit Ausnahme einiger höherer Alkohole, alle wasserlöslich.

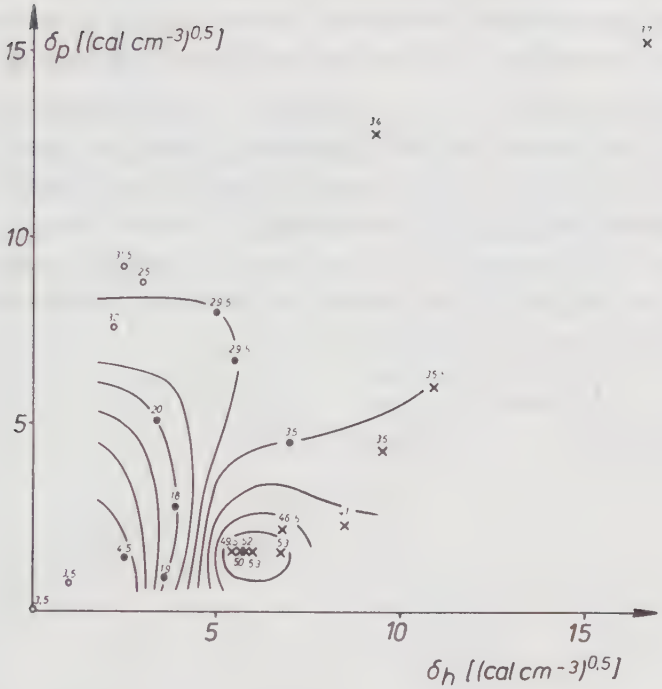


Abb.3:

Spezifisches Gelbettvolumen V_G (Ziffern an den Punkten) eines mit 2 Gew.-% Divinyladipat vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels (siehe Ansatz 214, Tab.16) in Abhängigkeit von den Komponenten (δ_p = polare Wechselwirkungskräfte; δ_h = Wasserstoffbrückenbindungskräfte) des Löslichkeitsparameters nach Werten der Tabelle 1.
Flüssigkeiten mit x starker, • mittlerer und o schwacher Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Der Abstand der Höhenlinien beträgt jeweils 5 Einheiten (ml/g).

Die normale ("Öl in Wasser") Perlpolymerisation ist nur möglich, wenn das Monomere und die Inertkomponenten in Wasser unlöslich sind oder ihre Löslichkeit in Wasser zurückgedrängt werden kann. Bei N-Vinyl-N-methyl-acetamid läßt sich durch Zusatz von Kochsalz eine Phasentrennung erzwingen [8] (siehe Kap. 4.2).

Um diese Forderung für die gesamte Monomerphase (Monomermischung und Inertkomponente) zu überprüfen, wurden in 100 ml Mischzylinder 50 ml gesättigte wäßrige Natriumchloridlösung und 10 ml Monomermischung, bestehend aus 80 Gew.-%

N-Vinyl-N-methyl-acetamid und 20 Gew.-% Divinyladipat, gegeben. Anschließend wurde nach und nach mehr Inertkomponente zugesetzt und nach vorherigem Schütteln das Volumen der organischen Phase und des ausgefallenen Kochsalzes abgelesen.

Die geradkettigen Alkohole C_5 bis C_3 gestatten es, die Monomerphase quantitativ auszusalzen, während iso-Propanol und Acetonitril nur befriedigende Ergebnisse zeigen (siehe Tab.2 u. Abb.4). Dioxan, Äthanol, Äthylenglykolmonoäthyläther und Äthylenglykolmonomethyläther sind als Inertkomponenten bei wäßriger Außenphase gänzlich ungeeignet. Diese Aussage wird auch durch das extrem niedrige Ausschlußmolekulargewicht eines mit Äthylenglykolmonoäthyläther hergestellten Perlcopolymerisats (siehe Tab.3, Ansatz 245) bestätigt.

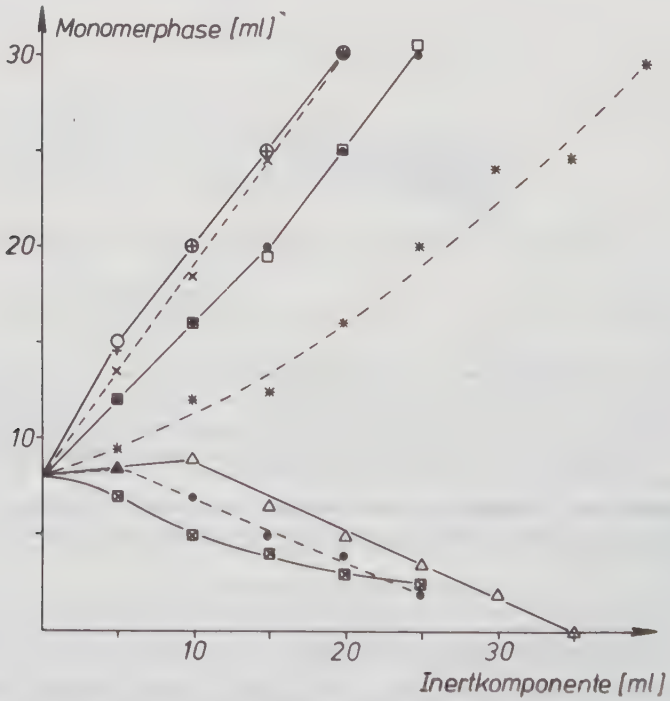


Abb.4:
Volumen der Monomerphase in Abhängigkeit vom Zusatz und Art der Inertkomponente nach Werten der Tabelle 2. Die Ausgangsmischung bestand aus 50 ml gesättigter wäßriger NaCl-Lösung und 10 ml Monomermischung (80 Gew.-% N-Vinyl-N-methyl-acetamid; 20 Gew.-% Divinyladipat).
o—o n-Butanol, +—+ n-Amylalkohol, x---x n-Propanol, □—□i-Propanol, ●—● Acetonitril, *---* Dioxan, △—△ Äthanol, ●---● Äthylenglykolmonoäthyläther, ⊠—⊠ Äthylenglykolmonomethyläther

Tabelle 2: Volumina der Monomerphase sowie des ausgeschiedenen Natriumchlorids bei Zusatz unterschiedlicher Inertkomponenten. Die Ausgangsmischung bestand aus 50 ml gesättigter wäßriger NaCl-Lösung und 10 ml Monomermischung (80 Gew.-% N-Vinyl-N-methyl-acetamid; 20 Gew.-% Divinyladipat).
A = Inertkomponente (ml); B = Monomerphase (ml); C = ausgeschiedenes NaCl (Schüttvolumen in ml)

A	n-Butanol		n-Amyl-alkohol		n-Propanol		i-Propanol		Aceto-nitril		Dioxan		Äthanol		Äthylenglykolmono-äthyläther		Äthylenglykolmono-methyläther	
	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C
0	8,0	1,0	8,0	1,0	8,0	1,0	8,0	1,0	8,0	1,0	8,0	1,0	8,0	1,0	8,0	1,0	8,0	1,0
5	15,0	1,0	14,5	1,0	13,5	2,0	12,0	4,0	12,0	2,0	9,5	5,0	8,5	4,0	8,5	3,5	7,0	3,0
10	20,0	2,0	20,0	2,0	18,5	4,0	16,0	7,5	16,0	2,0	12,0	7,0	9,0	6,5	7,0	6,0	5,0	5,0
15	25,0	2,0	25,0	2,0	24,5	4,0	19,5	8,0	20,0	2,0	12,5	9,0	6,5	8,0	5,0	8,0	4,0	5,5
20	30,0	2,0	30,0	2,0	30,0	5,0	25,0	10,5	25,0	2,0	16,0	9,0	5,0	10,0	4,0	12,0	3,0	7,0
25							30,5	10,5	30,0	3,0	20,0		3,5	10,0	2,0	12,5	2,5	7,0
30											24,0	13,0	2,0	13,0				
35											24,5	13,0	0,0	14,0				
40											29,5	15,0						

In Tabelle 3 sind einige mit unterschiedlichen Inertkomponenten erzeugte Gele mit ihren Eigenschaften zusammengestellt.

Tabelle 3:

Einfluß unterschiedlicher Inertkomponenten auf die Eigenschaften heterogen-vernetzter Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele.
Die Monomermischung bestand bei diesen Ansätzen aus 75 g N-Vinyl-N-methyl-acetamid und 25 g Divinyladipat (Versuchsbedingungen siehe Tab.16).
V_{Sch}: spezifisches Schüttvolumen
V_G: spezifisches Gelbettvolumen in Wasser
M_{lim}: Ausschlußmolekulargewicht in Wasser
AdP: Aussehen der Polymerpartikel gequollen in Wasser
K = klar, durchsichtig
W = weiß, undurchsichtig.

Ansatz Nr.	Inertkomponente Art	Menge [g]	V_{Sch} [ml/g]	V_G [ml/g]	M_{lim}	AdP
209	n-Amylalkohol	200	2,0	15,7	10000	K
213	n-Propanol	200	1,8	5,9	3000	K
223 [1)]	n-Propanol	200	1,8	6,8	3000	K
242	Acetonitril	200	1,7	10,8	10000	K
300	i-Octan	200	5,2	8,0	40000	W
256	t-Butanol	200	1,9	10,4	10000	K
245	Äthylenglykol-monoäthyläther	150	1,8	3,2	700	K

[1)] Reaktionstemperatur gegenüber 213 erhöht (s.Tab.16)

Sie zeigen alle, bis auf die Ansätze 209 und 300, normales gelchromatographisches Verhalten. Bei 209 kommt es, anscheinend auf Grund der sehr geringen Wasserlöslichkeit der Inertkomponente, bereits zur Bildung einer festeren Haut der Gelperlen durch Abscheidung des Polymeren an der Phasengrenzfläche [16)]. Dies führt in diesem Fall zum Abknicken der $\log M - V_e$-Beziehung beim Molekulargewicht 10000. Bei dem mit i-Octan hergestellten Gel 300 tritt dieser Effekt noch stärker hervor. Molekulargewichte $\geq$ 40000 werden mit dem Ausschlußvolumen V_o und $\leq$ 10000 mit dem Volumen $V_o + V_i$ eluiert, wobei der Molekulargewichtsbereich dazwischen über das gesamte Innenvolumen V_i verschmiert eluiert wird (siehe auch Abb.8).

Man kann sich vorstellen, daß niedermolekulare Substanzen durch die Poren an der Perlenoberfläche in das Innere des Gels eindringen und dort ein weiträumiges Netzwerk vorfinden. Sie verhalten sich darin wie in einem normalen großporigen Gel und lassen deshalb ein hohes Ausschlußmolekulargewicht vermuten. Mit wachsender Molekülgröße wird die Diffusion durch die engporige Partikeloberfläche stärker behindert, was sich in einer Verbreiterung der Elutionsbanden äußert. Grössere Moleküle, die nicht durch die Poren der Geloberfläche in das Gel eindringen können, werden normal mit dem Ausschlußvolumen eluiert.
Mit n-Propanol (siehe Ansätze 213 und 223) als inertes Verdünnungsmittel ist auch bei hohen Konzentrationen keine Makroporosität zu erzeugen. Auch bei den Versuchen 209, 242 und 256 liegt trotz des höheren Ausschlußmolekulargewichts keine permanente Porosität vor. Indiz hierfür ist das geringe Schüttvolumen der Gele und das klare Aussehen der Perlen. Diese Gele besitzen nur reine Quellungsporosität, wobei das Ausschlußmolekulargewicht von 10000 auf Heterogenität im Polymernetzwerk zurückzuführen ist.
Das Auftreten permanenter Porosität läßt sich bereits mit bloßem Auge erkennen. Qualitativ gilt, daß sich die Trübung der Copolymerpartikel mit steigender Porengröße und mit größerem Unterschied im Brechungskoeffizienten zwischen der Polymersubstanz und dem die Poren ausfüllenden Medium erhöht. Je nach dem Grad der Heterogenität erhält man Produkte, deren Aussehen von klar und durchsichtig über trüb und durchscheinend bis weiß und undurchsichtig reicht.

Tabelle 4 zeigt an einigen Gelen den Einfluß der Menge der Inertkomponente bei konstantem Vernetzungsgrad. Bis auf das Gel des Ansatzes 205, welches trotz verlängerter Reaktionszeit sehr weich ist und ein ähnliches chromatographisches Verhalten wie Ansatz 209 (siehe Tab.3 und Kap.6) besitzt, zeigen alle Polymerisate dieser Tabelle normales Elutionsverhalten. Wie erwartet, steigt das Ausschlußmolekulargewicht der Gele mit der Menge der bei der Polymerisation zugesetzten Inertkomponente an. Einer weiteren Erhöhung des Ausschlußmolekulargewichts durch Zusatz von mehr als 67 Gew.-% an Inertkomponente, bezogen auf die gesamte organische Phase, sind Grenzen durch die mechanische Stabilität der Gele gesetzt.

Die geringen Schüttvolumina von durchschnittlich 2,0 ml/g, das klare Aussehen der Polymerpartikel und die geringen Ausschlußmolekulargewichte dieser Gele zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Tabelle 3 das Vorliegen reiner Quellungsporosität an.

Tabelle 4:
Einfluß der Menge der Inertkomponente auf die Eigenschaften heterogen-vernetzter Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele (Versuchsbedingungen siehe Tab.16).
DVA : Divinyladipatanteil in g (Monomermischung 100 g)
V_{Sch} : spezifisches Schüttvolumen
V_G : spezifisches Gelbettvolumen in Wasser
M_{lim} : Ausschlußmolekulargewicht in Wasser

Ansatz Nr.	DVA	Inertkomponente Art	Menge [g]	V_{Sch} [ml/g]	V_G [ml/g]	M_{lim}
200	20	n-Amylalkohol	65	2,2	5,3	3500
201	20	n-Amylalkohol	100	2,1	5,1	3500
202	20	n-Amylalkohol	150	2,0	7,3	7500
205	20	n-Amylalkohol	200	2,1	28,7	10000
225	25	Acetonitril	150	1,9	7,0	4000
242 [1)]	25	Acetonitril	200	1,7	10,8	10000
255 [1)]	25	Acetonitril	200	2,0	22,1	20000

[1)] unterscheiden sich in der Art des Salzzusatzes und des Schutzkolloids.

Makroporosität kann nach dem Ergebnis dieser Polymerisationsansätze höchstens mit einem Fällungsmittel wie iso-Octan als Verdünnungsmittelzusatz erhalten werden.

Um festzustellen, in welchem Bereich eine Mischung aus iso-Octan und n-Amylalkohol als Fällungsmittel auf Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamid wirkt, wurden die spezifischen Gelbettvolumina eines schwach vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels in verschiedenen Abmischungen dieser Inertkomponenten bestimmt. Die spezifischen Gelbettvolumina sind in Abbildung 5 in Abhängigkeit vom Verhältnis n-Amylalkohol zu iso-Octan aufgetragen. Man findet hierbei keine lineare Abhängigkeit, sondern die fällende Wirkung des iso-Octans setzt erst bei 60 Vol-% ein.

Bei der Copolymerisation sollte es möglich sein, durch Variation des iso-Octananteils im Bereich von 60 bis 100 Vol-% makroporöse Gelstrukturen zu erzeugen.

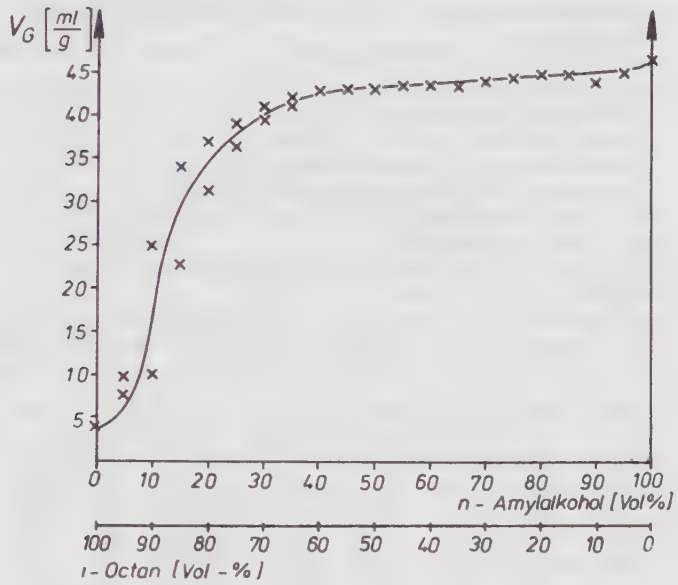


Abb. 5:

Spezifisches Gelbettvolumen V_G eines mit 2 Gew.-% Divinyladipat vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels (siehe Ansatz 214, Tab. 16) in Abhängigkeit vom Verhältnis n-Amylalkohol zu i-Octan als Quellungsmittel.

In Tabelle 5 sind die hierzu durchgeführten Versuche aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen, daß es in engen Grenzen möglich ist, durch Zusatz eines Fällungsmittels bei der Copolymerisation permanent poröse Gele des N-Vinyl-N-methyl-acetamids herzustellen (siehe auch Abb. 6). Je nach Vernetzergehalt und Versuchsbedingungen erhält man bei einem Anteil von 40 bis 90 Gew.-% iso-Octan im Verdünnungsmittelgemisch Gele mit geringer Quellung und Ausschlußmolekulargewichten $> 10^6$.
Bei den mit Polyvinylpyrrolidon als Schutzkolloid und höherer Reaktionstemperatur hergestellten Gelen der Tabelle 5 erhält man permanente Porosität bereits bei niedrigen iso-Octankonzentrationen (35 bis 50 Gew.-% iso-Octan im Verdünnungsmittelgemisch).

Tabelle 5:
Einfluß der Zusammensetzung (Quellungs-, Fällungsmittel) der Inertkomponente auf die Eigenschaften heterogen-vernetzter Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele (Versuchsbedingungen siehe Tab.16).

DVA : Divinyladipatmenge in g (Monomermischung 100 g)
Amy : n-Amylalkohol
Oct : i-Octan
VSch : spezifisches Schüttvolumen
V_G : spezifisches Gelbettvolumen in Wasser
M_{lim} : Ausschlußmolekulargewicht in Wasser
V_o : Ausschlußvolumen (Gesamtsäulenvolumen V_t = 125 ml)
AdP : Aussehen der Polymerpartikel gequollen in Wasser
K = klar, durchsichtig ; T = trüb, durchscheinend ;
W = weiß, undurchsichtig
FdP : Form des überwiegenden Anteils der Polymerpartikel gequollen in Wasser
P = Perlen (kugelförmig); A = Perlenagglomerate ;
U = Klumpen (unregelmäßig geformt) ; H = haarige Oberfläche

Ansatz Nr.	DVA	Amy [g]	Oct [g]	VSch [ml/g]	V_G [ml/g]	M_{lim}	V_o [ml]	AdP	FdP
209 [1]	25	200	—	2,0	15,7	10000	37	K	A
233 [1]	25	125	75	1,6	10,0	50000	32	K	P
228 [1]	25	115	85	1,6	14,9	2000000	35	T-W	P
232 [1]	25	105	95	1,8	54,3	200000	71	T	PH
229 [1]	25	95	105	2,0	47,8	16000	71	T	PH
227 [1]	25	80	120	2,1	33,1	20000	72	T	PH
230 [1]	25	65	135	3,4	9,6	—	86	T-W	UH
288	25	95	105	1,8	8,0	10000	37	T	P
289	25	60	140	4,4	8,9	110000	37	W	P
290 [2]	25	60	140	4,4	8,0	10000	40	W	P
292	25	50	150	4,5	8,0	500000	40	W	P
293	25	40	160	4,7	8,5	40000	43	W	P
298	25	30	170	4,9	9,7	20000	39	W	P
299	25	20	180	5,0	8,9	20000	40	W	P
300	25	—	200	5,2	8,0	40000	40	W	P
310	25	50 [4]	150	3,4	7,0	10000	48	W	P
302	30	60	140	1,7	5,5	2000	37	K+T+W	P
301	30	50	150	3,8	6,1	7000	43	W	P
305	30	45	155	5,0	8,6	10000	37	W	P
303	30	40	160	5,0	8,7	3800000	60	W	P
307 [3]	30	40	160	5,0	9,2	10000	48	W	P
306 [3]	30	40	160	4,7	7,1	7000	44	W	U
304	30	30	170	4,7	7,5	110000	41	W	P

1) Ansätze mit Polyvinylpyrrolidon als Schutzkolloid und höherer Reaktionstemperatur (siehe Tab.16)
2) niedrigere Reaktionstemperatur gegenüber 289 (siehe Tab.16)
3) höhere Rührgeschwindigkeit (307 : 600 U/min und 306 : 1000 U/min)
4) n-Propanol als Inertkomponente

Die mit Polyacrylamid als Schutzkolloid und bei niedrigerer Reaktionstemperatur hergestellten Produkte besitzen erst bei höherer iso-Octankonzentration (65 bis 80 Gew.-% i-Octan im Verdünnungsmittelgemisch) hohe Ausschlußmolekulargewichte. Eine Erhöhung des Vernetzeranteils (30 Gew.-% der Monomermischung) erfordert bei diesen Ansätzen noch höhere iso-Octankonzentrationen (78 bis 85 Gew.-% i-Octan im Verdünnungsmittelgemisch), um ähnlich hohe Ausschlußmolekulargewichte zu erhalten.

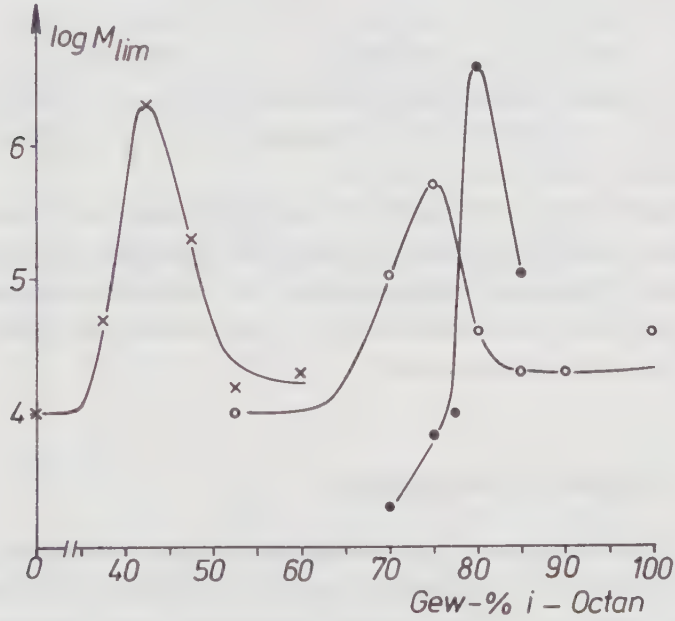


Abb. 6:

Abhängigkeit des Ausschlußmolekulargewichts M_{lim} vom iso-Octananteil des Verdünnungsmittels (i-Octan / n-Amylalkohol) bei der heterogen-vernetzenden Copolymerisation des N-Vinyl-N-methyl-acetamids nach Werten der Tabelle 5 .

x 25 Gew.-% Divinyladipat, Schutzkolloid: Polyvinylpyrrolidon, höhere Reaktionstemperatur (siehe Tab. 16)

o 25 Gew.-% Divinyladipat
• 30 Gew.-% Divinyladipat
} Schutzkolloid: Polyacrylamid

Die zur Erzeugung von Gelen mit hohen Ausschlußmolekulargewichten notwendige Menge des iso-Octans im Verdünnungsmittelgemisch ist stark von der Reaktionstemperatur abhängig, wie die Ausschlußmolekulargewichte der Ansätze 289 und 290 zeigen.

Alle Gele der Tabelle 5 zeigen ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Tailing der Elutionsbanden in den oberen Molekulargewichtsbereichen und Abweichungen von der linearen log M-V_e-Beziehung (siehe Kap. 6 und Abb.8). Diese durch Diffusionsbehinderung der eluierten Proben bedingten Unregelmäßigkeiten sind auf die Bildung einer dichteren Außenhülle der Polymerpartikel zurückzuführen. Es kommt bei diesen Ansätzen während der Polymerisation zu einer Anreicherung der Mikrogele an der Phasengrenze (Monomeres / Wasser) durch die extreme Hydrophilie des Copolymeren im Gegensatz zur hydrophoben Inertkomponente. Dies kann in Extremfällen zur Bildung von Hohlperlen führen (siehe 232, 229, 227, Tab.16 und Kap.5). Beim Polymerisationsansatz 310 sollte durch Zusatz von n-Propanol das Verdünnungsmittelgemisch hydrophiler gestaltet werden, um diesen Effekt zurückzudrängen. Es wurde jedoch keine Verbesserung der log M-V_e-Beziehung gegenüber den anderen Ansätzen erreicht.
Bei den Ansätzen 307 und 306 wurden die Partikeldurchmesser durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit klein gehalten, um einer Verbreiterung der Elutionsbanden durch lange Diffusionswege entgegenzuwirken. Die Verringerung des Partikeldurchmessers hat jedoch eine drastische Abnahme des Ausschlußmolekulargewichts zur Folge (vgl. mit Ansatz 303, Tab.5).

4.2 Der Salzzusatz zur äußeren Phase

Die normale ("Öl in Wasser") Perlpolymerisation ist nur möglich, wenn das Monomere in Wasser unlöslich ist oder die Löslichkeit des Monomeren in Wasser zurückgedrängt werden kann. N-Vinyl-N-methyl-acetamid ist in jedem Verhältnis in Wasser mischbar. Durch Zusatz von Kochsalz zu einer wäßrigen Lösung von N-Vinyl-N-methyl-acetamid läßt sich jedoch eine Phasentrennung erzwingen [8].
Neben Natriumchlorid wurden Magnesiumchlorid-hexahydrat und Magnesiumsulfat-heptahydrat auf ihre Wirksamkeit zum Aussalzen von N-Vinyl-N-methyl-acetamid aus wäßriger Lösung geprüft.
Hierfür wurde zu einer Lösung von 10 ml N-Vinyl-N-methyl-acetamid in 50 ml Wasser nach und nach mehr des betreffenden Salzes zugesetzt und jeweils das Volumen der ausgesalzenen organischen Phase bestimmt (Tab.6, Abb.7).

Tabelle 6:

Ergebnisse der Versuche zum Aussalzen von N-Vinyl-N-methyl-acetamid aus wäßriger Lösung.
Lösung: 10 ml Monomeres + 50 ml Wasser

NaCl [g]	org. Phase [ml]	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ [g]	org. Phase [ml]	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ [g]	org. Phase [ml]
5	0,0	7,0	0,0	10	0
10	0,0	8,0	0,0	20	0
11	1,0	9,0	9,0	30	0
12	2,0	9,5	11,0	40	0
13	4,0	10,0	12,0	58	0
15	6,0	15,0	13,7	70	0
17	7,0	20,0	13,5	80	0
20 [1]	7,5	30,0 [1]	12,0	85	0
25 [1]	7,5	40,0 [1]	11,7	95 [2]	0

1) Bodensatz
2) Kristallbrei

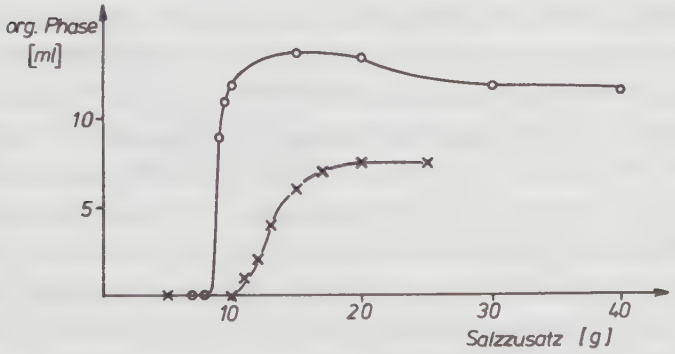


Abb. 7:

Volumen des aus wäßriger Lösung ausgesalzenen N-Vinyl-N-methyl-acetamids in Abhängigkeit vom Salzzusatz nach Werten der Tabelle 6.
Lösung: 10 ml Monomeres + 50 ml Wasser
x Natriumchlorid
o Magnesiumsulfat-heptahydrat

Mit Magnesiumchlorid tritt keine Phasentrennung ein. Die Lösung erstarrt bei 95 g Salzzusatz zu einer breiigen Kristallmasse.

Bei Zusatz von Natriumchlorid beginnt die Phasentrennung bei ca. 14,5 % Salzzusatz und das Volumen der organischen Phase nähert sich bei gesättigter Natriumchloridlösung dem Grenzwert von 7,5 ml.
Mit Magnesiumsulfat-heptahydrat tritt die Phasentrennung schon früher bei ca. 12,5 % Salzzusatz ein. Es wird in einem kleinen Intervall das gesamte Monomere ausgeschieden. Bei ca. 20 % Salzzusatz erreicht das Volumen der organischen Phase ein Maximum, das um 3,7 ml höher liegt als das Volumen des zugesetzten N-Vinyl-N-methyl-acetamids. Die Monomerphase enthält in diesem Bereich Wasser, welches bei weiterem Salzzusatz bis zur Sättigung der wäßrigen Phase teilweise zurückextrahiert wird.

Magnesiumsulfat-heptahydrat sollte demnach besser zum Aussalzen des Monomeren aus wäßriger Lösung geeignet sein als Natriumchlorid, welches nur einen Teil des Monomeren aus der Lösung verdrängt.
Jedoch werden aus wäßriger Lösung, bis auf Polyacrylamid, alle verwendeten Schutzkolloide durch Magnesiumsulfatzusatz gefällt. Hierzu gehören Polyvinylpyrrolidon und mit Natronlauge hydrolysiertes Maleinsäureanhydrid-Octadecen-Copolymerisat (siehe 225 und 243, Tab.7), sowie mit Natronlauge hydrolysiertes Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymerisat und Polyvinylalkohol. Weiterhin werden bei Verwendung von Magnesiumsulfat als Salzzusatz und Polyacrylamid als Schutzkolloid nur Polymerpartikel mit haariger Oberfläche erhalten (siehe 249, 250, 268, 267 und 261, Tab.7). Dies bedingt bei der gelchromatographischen Anwendung dieser Produkte schlechte Säulenpackungen, die sich auch in den hohen Ausschlußvolumina dieser Gele widerspiegeln. Eine Verdreifachung des Polyacrylamidanteils bei Ansatz 251 liefert zwar Partikel mit glatter Oberfläche, jedoch keine Perlen. Bei den Ansätzen 268 und 267 werden offensichtlich Hohlperlen erhalten (siehe auch 232, 229, 227, Tab.16, Kap.5).

Diese Phänomene werden bei analogen Polymerisationsansätzen unter Verwendung von Natriumchlorid und ebenfalls Polyacrylamid als Schutzkolloid nicht beobachtet (siehe 269, 282 und 270, Tab.7). Deshalb ist Natriumchlorid als Salzzusatz bei diesem System, trotz seines geringeren Verdrängungsvermögens für das Monomere

Tabelle 7:

Einfluß des Salzzusatzes der Außenphase auf die Eigenschaften von mit 25 Gew.-% Divinyladipat heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgelen (Monomermischung = 100 g). (Versuchsbedingungen siehe Tab.16)

Spalte (1): Schutzkolloid 0,47 Gew.-% bezogen auf Wasser

PVP = Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K 90)
PAA = Polyacrylamid (FWMA 175 Solidokoll K)
MOC = Maleinsäureanhydrid-Octadecen-Copolymerisat (PA-18) hydrolysiert mit NaOH

Spalte (2): Salzzusatz

Na = Natriumchlorid 41 Gew.-% bezogen auf Wasser
Mg = Magnesiumsulfat-heptahydrat 30 Gew.-% bezogen auf Wasser

V_{Sch} : spezifisches Schüttvolumen

V_G : spezifisches Gelbettvolumen in Wasser

M_{lim} : Ausschlußmolekulargewicht in Wasser

V_o : Ausschlußvolumen (Gesamtsäulenvolumen V_t = 125 ml)

AdP : Aussehen der Polymerpartikel gequollen in Wasser

K = klar, durchsichtig
T = trüb, durchscheinend
W = weiß, undurchsichtig

FdP : Form des überwiegenden Anteils der Polymerpartikel gequollen in Wasser

P = Perlen (kugelförmig)
A = Perlenagglomerate
U = Klumpen (unregelmäßig geformt)
H = haarige Oberfläche

Ansatz Nr.	Inertkomponente Art	Menge (g)	(1)	(2)	V_{Sch} (ml/g)	V_G (ml/g)	M_{lim}	V_o (ml)	AdP	FdP	Bemerkungen
225	Acetonitril	150	PVP	Mg	1,9	7,0	4000	27	K	U	PVP fällt aus
243	n-Amylalkohol	150	MOC	Mg	2,2	14,5	10000	40	K	A	MOC fällt aus
249	n-Amylalkohol	150	PAA	Mg	1,9	14,7	10000	45	K	AH	
250	n-Amylalkohol	200	PAA	Mg	1,6	12,1	10000	41	K	UH	
251	n-Amylalkohol	200	PAA[1)]	Mg	1,5	7,8	–	–	K	U	
268	n-Amylalkohol i-Octan	155 45	PAA	Mg	2,0	48,4	–	70	T	PH	Hohlperlen
267	n-Amylalkohol i-Octan	135 65	PAA	Mg	2,8	31,9	10000	78	T-W	PH	Hohlperlen
261	n-Amylalkohol i-Octan	115 85	PAA	Mg	3,5	24,2	–	88	W	UH	
269	n-Amylalkohol i-Octan	115 85	PAA	Na	1,8	4,0	3000	50	T	P	
282	n-Amylalkohol i-Octan	105 95	PAA	Na	1,7	10,0	50000	38	W-T	P	
270	n-Amylalkohol i-Octan	95 105	PAA	Na	3,3	9,9	250000	37	W	P	
252	n-Propanol	200	PAA	Mg	1,6	8,8	4000	27	K	A	
254	n-Propanol	200	PAA	Mg[2)]	1,8	8,4	3500	41	K	A	

1) 1,41 Gew.-% Polyacrylamid bezogen auf Wasser
2) 60 Gew.-% Magnesiumsulfat-heptahydrat bezogen auf Wasser

aus wäßriger Lösung gegenüber dem Magnesiumsulfat vorzuziehen.

Die Verdoppelung des Magnesiumsulfatzusatzes bei der Copolymerisation beeinflußt die Eigenschaften der Gele nicht (siehe 252 und 254, Tab.7).

4.3 Das Schutzkolloid

Das Schutzkolloid hat bei der Perlpolymerisation die Aufgabe, ein Zusammenfließen der einzelnen Monomertröpfchen zu verhindern. Es bildet sich an der Phasengrenze ein dünner Film des Schutzkolloids, der zur Folge hat, daß die hochviskosen Polymerkügelchen aneinander abprallen und eine Agglomeration vermieden wird.

Bei der Perlpolymerisation sind feinverteilte, wasserunlösliche Mineralien (z.B. Tonerde, Kieselgur, Bentonite, Calciumphosphate, Bariumsulfat) und makromolekulare wasserlösliche Verbindungen (z.B. Agar-Agar, Pektine, Methylcellulosen, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid etc.) als Schutzkolloide wirksam.

Im allgemeinen verwendet man bei der Perlcopolymerisation zur Erzeugung stationärer Phasen für die Gelchromatographie die wasserlöslichen Kolloide. Sie lassen sich nach beendeter Polymerisation - im Gegensatz zu den wasserunlöslichen Mineralien - leicht von der Oberfläche der Polymerpartikel durch Waschen entfernen.

Die Wirksamkeit bzw. Eignung eines Schutzkolloids für ein betrachtetes System ist abhängig von allen in dem System enthaltenen Komponenten. So kann z.B. die Verwendung einer anderen Inertkomponente einen Wechsel des Schutzkolloids erforderlich machen.

Wie in Kapitel 4.2, Tabelle 7, bereits gezeigt, sind die Kolloide Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, mit Natronlauge hydrolysiertes Maleinsäureanhydrid-Octadecen-Copolymerisat und ebenfalls hydrolysiertes Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymerisat als Schutzkolloide bei Einsatz von Magnesiumsulfat nicht zu verwenden. Sie werden alle durch den Salzzusatz aus wäßriger Lösung gefällt.

Polyvinylpyrrolidon wird durch Natriumchlorid nicht aus wäßriger Lösung gefällt. Jedoch wurde bei einigen Polymerisationsversuchen in Gegenwart von iso-Octan als Inertkomponente eine Ausscheidung des Polyvinylpyrrolidons beobachtet (siehe 227, 228, 230, Tab.16). Gleichzeitig bilden die Polymerpartikel haarige Oberflächen aus.

woraus schlechte Säulenpackungen und große Ausschlußvolumina resultieren (siehe 227, 229, 230, 232, Tab.5 und Kap.5).
Polyacrylamid ist das einzige der verwendeten Kolloide, das durch Magnesiumsulfat nicht gefällt wird. Mit Magnesiumsulfat als Salzzusatz führt es mit n-Amylalkohol, iso-Octan und Acetonitril bei niedriger Vernetzerkonzentration (25 Gew.-% der Monomermischung) zur Bildung von Polymerpartikeln mit haariger Oberfläche (siehe 249, 250, 268, 267, 261, Tab.7,und 255, Tab.16).

Vergleicht man die glatte Oberfläche der Polymerpartikel der Ansätze 282 und 270 (Tab.7) mit den Ansätzen 232 und 229 (Tab.5) und berücksichtigt die zuvor gemachten Ausführungen, so kommt man zu dem Schluß, daß das System Natriumchlorid-Polyacrylamid universeller und besser für die Perlcopolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid geeignet ist als alle anderen geprüften Salzzusatz-Schutzkolloid-Kombinationen.

4.4 Die Konzentration der Vernetzungskomponente

Es ist bekannt, daß die Heterogenität eines Netzwerkes mit steigender Konzentration des Vernetzers wächst, ebenso wie mit steigender Konzentration der Inertkomponente und derem abnehmenden Solvatisierungsvermögen für das Polymere [13]. Diese Aussage wird auch für die Polymerisationsversuche mit Quellungs- / Fällungsmittel-Gemischen bestätigt (siehe Ansatz 288 bis 304, Tab.5, und Abb.20).
Durch die Versuche der Tabelle 8, die mit Quellungsmitteln als Inertkomponenten durchgeführt wurden, kann diese Aussage jedoch nicht generell gestützt werden. Es werden bei Erhöhung der Vernetzerkonzentration in engen Grenzen geringfügige Steigerungen der Ausschlußmolekulargewichte beobachtet (siehe 212 und 201, sowie 202 und 206, Tab.8). Der Regelfall bei diesen Ansätzen ist jedoch eine kontinuierliche Abnahme der Ausschlußmolekulargewichte bei Erhöhung der Vernetzerkonzentration, wie man sie bei homogen-vernetzten Gelen findet [6]. Es liegen lediglich die spezifischen Gelbettvolumina und die Ausschlußmolekulargewichte, bedingt durch den Lösungsmittelzusatz bei der Copolymerisation, auf einem höheren Niveau.

Tabelle 8:

Einfluß der Konzentration der Vernetzungskomponente auf die Eigenschaften heterogen-vernetzter Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele.
Die Gele dieser Tabelle sind mit Natriumchlorid als Salzzusatz und Polyvinylpyrrolidon als Schutzkolloid hergestellt. (Versuchsbedingungen siehe Tab.16.)

DVA : Divinyladipatanteil in g (Monomermischung 100 g)
Amy : n-Amylalkohol
Ace : Acetonitril
V_{Sch} : spezifisches Schüttvolumen
V_G : spezifisches Gelbettvolumen in Wasser
M_{lim} : Ausschlußmolekulargewicht in Wasser

Ansatz Nr.	DVA	Inertkomponente Art	Menge [g]	V_{Sch} [ml/g]	V_G [ml/g]	M_{lim}	Bemerkungen
211	10	Amy	65	—	13,0	6000	
200	20	Amy	65	2,2	5,3	3500	
212	15	Amy	100	2,0	7,7	3400	
201	20	Amy	100	2,1	5,1	3500	
210	10	Amy	150	—	49,0	—	sehr weich
202	20	Amy	150	2,0	7,3	7500	
206	25	Amy	150	2,2	11,6	10000	
207	30	Amy	150	3,2	14,2	6700	
208	35	Amy	150	1,6	5,7	4500	
205 [1]	20	Amy	200	2,1	28,7	10000	sehr weich
209	25	Amy	200	2,0	15,7	10000	
242	25	Ace	200	1,7	10,8	10000	
240	30	Ace	200	1,7	7,6	10000	
241	40	Ace	200	1,4	5,3	5000	
255 [2]	25	Ace	200	2,0	22,1	20000	M_{lim} = 35000 für Dextrane
257 [2]	30	Ace	200	1,9	13,8	10000	
260 [2]	40	Ace	200	< 2	6,1	4000	
236 [1]	30 [3]	Amy	150	—	—	—	sehr weich, geringe Ausbeute
234	40 [4]	Amy	200	—	—	—	sehr weich, geringe Ausbeute

1) verlängerte Reaktionszeit (siehe Tab.16)
2) Ansätze mit Magnesiumsulfat und Polyacrylamid (siehe Tab.16)
3) Diglykolsäuredivinylester

Diese Inertkomponenten solvatisieren die wachsenden Polymerketten anscheinend so gut, daß es zu keiner verstärkten intramolekularen Vernetzung kommt. Die Bildung von Mikrogelen bleibt aus, so daß man bei diesen Ansätzen von quasi homogen-vernetzten Gelen sprechen kann.

Diglykolsäuredivinylester sollte wegen seiner im Vergleich zu Divinyladipat größeren Hydrophilie in höheren Konzentrationen zur Erzeugung heterogen-vernetzter hydrophiler Gele eingesetzt werden können. Bei den mit Diglykolsäuredivinylester als Vernetzer durchgeführten Ansätzen 236 und 234 wurden trotz hoher Konzentrationen der Vernetzungskomponente nur geringe Ausbeuten sehr weicher, unregelmäßig geformter Polymerpartikel erhalten. Da bei der Substanzcopolymerisation (siehe Kap. 7.2) von Diglykolsäuredivinylester mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid gute Vernetzungsdichten erreicht wurden, ist nicht zu verstehen, warum bei der Perlcopolymerisation nur weiche Produkte erhalten werden. Auch zusätzliche Versuche konnten diesen Widerspruch nicht klären. Es wurde sichergestellt, daß die Copolymerisation von den Einzelkomponenten der Ansätze 236 und 234 nicht gestört wird.

4.5 Der Zusatz eines Emulgators

Setzt man bei der Perlcopolymerisation einen Emulgator zu, so sollte es wie bei der Emulsionspolymerisation zu einer monomolekularen Belegung der Oberfläche der Tröpfchen der Monomerphase mit den hydrophoben Gruppen des Emulgators kommen.

Es war bei diesen Versuchen zu überprüfen, inwieweit es durch Zusatz eines Emulgators möglich ist, für die Monomerphase eine hydrophobe Außenphase zu simulieren. Hierdurch sollte einer makroskopischen Phasenentmischung, die zur Bildung einer festeren Haut der Polymerpartikel und in extremen Fällen sogar zu Hohlperlen führt, entgegengewirkt werden[16]. Ein solcher Effekt des Emulgators sollte sich durch Linearisierung der log M-V_e-Beziehung äußern.

Bei den mit ionischen Emulgatoren durchgeführten Polymerisationen (siehe 318, 328, 329, Tab.9) wurden keine Perlcopolymerisate erhalten, sondern mehr oder weniger stabile Emulsionen mit Polymerpartikeln < 10 µ . Außerdem wurde bei Verwendung von Dodecylnatriumsulfat eine Fällung des Emulgators durch das zugesetzte Salz beobachtet.

Tabelle 9:

Einfluß des Zusatzes eines Emulgators auf die Eigenschaften heterogen-vernetzter Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele. Der Divinyladipatanteil betrug bei diesen Ansätzen stets 25 g (Monomermischung = 100 g), als Schutzkolloid wurde Polyacrylamid eingesetzt (Versuchsbedingungen siehe Tab.16).

Spalte (1): Inertkomponente in g
Oct = 1-Octan
Pro = n-Propanol

Spalte (2): Emulgator in g
Dod = Dodecylnatriumsulfat
Lau = N-Lauroylsarkosin 35% · Na-Salz
Cet = Cetylalkohol
Pal = Palmitylsorbitanpolyäthylenglykoläther (Tween 40)

V_{Sch} : spezifisches Schüttvolumen
V_G : spezifisches Gelbettvolumen in Wasser
M_{lim} : Ausschlußmolekulargewicht in Wasser

Spalte (3): Durchmesser der Perlen, gequollen in Wasser (μ)

Ansatz Nr.	(1)	(2)	V_{Sch} [ml/g]	V_G [ml/g]	M_{lim}	(3)
318	Oct 200	Dod 5	—	—	—	< 10
328	Oct 200	Dod 1	—	—	—	< 10
329	Oct 200	Lau 1	—	—	—	< 10
319	Oct 200	Cet 1	5,6	9,5	~ 1000000	25-150
330	Oct 200	Pal 1	3,4	19,0	> 35000	75-175
331	Oct 120	Pal 1	2,7	7,0	250000	20-125
334	Oct 110 Pro 10	Pal 1	3,8	7,9	—	30-150

Die mit nichtionischen Emulgatoren erzeugten Gele zeichneten sich durch kleinere Perlen und eine engere Perlgrößenverteilung gegenüber dem Durchschnitt der ohne Emulgatorzusatz erhaltenen Gele aus.

Bei Ansatz 334 sollte die Innenphase durch n-Propanolzusatz hydrophiler gestaltet werden. Es fielen jedoch ca. 90 % des Polymerisats als kugelige Klumpen mit einem Durchmesser von 2-3 mm an, so daß eine Bestimmung des Ausschlußmolekulargewichts in diesem Fall unmöglich war.

Die gelchromatographischen Versuche am Polymerisat 330 zeigten für die Polyäthylenglykole bis zum Molekulargewicht 35000 Elutionsvolumina von $V_o + V_i$. Da auch hier kein wesentlich anderer Verlauf der log M-V_e-Beziehung gegenüber den Ansätzen

319 und 331 zu erwarten ist, wurde auf die Bestimmung des Ausschlußmolekulargewichts verzichtet.

Vergleicht man die Ausschlußmolekulargewichte der Ansätze 319 und 331 mit dem von Versuch 300 (Tab.16; vgl. auch Abb.8), so erkennt man den gewünschten Einfluß des Emulgatorzusatzes. Dieser Effekt ist aber nur gering und führt zu keiner Linearisierung der gelchromatographischen Eichbeziehung. Deshalb wurden keine weiteren Versuche in dieser Richtung mehr unternommen.

Abbildung 8 zeigt an nur in Gegenwart von Fällungsmitteln hergestellten heterogenvernetzten Gelen des N-Vinyl-N-methyl-acetamids den Emulgatoreinfluß auf das gelchromatographische Verhalten der Copolymerisate. Durch den Emulgatorzusatz läßt sich die makroskopische Phasenentmischung zurückdrängen, so daß die Gele auch noch im oberen Molekulargewichtsbereich eine gewisse Trennung erlauben.

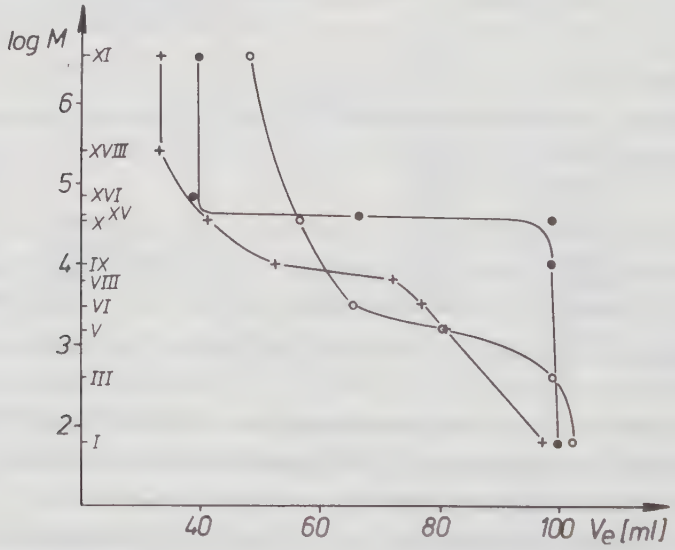


Abb.8:
Einfluß des Emulgators (Em) auf das Elutionsverhalten von heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgelen (Schutzkolloid: Polyacrylamid).

- ● Ansatz 300 (Tab.16): 25 % Divinyladipat, 67 % iso-Octan, Em: ohne
- o Ansatz 319 (Tab.16): 25 % Divinyladipat, 67 % iso-Octan, Em: Cetylalkohol
- \+ Ansatz 331 (Tab.16): 25 % Divinyladipat, 55 % iso-Octan, Em: Palmitylsorbitanpolyäthylenglykoläther

GPC-Bedingungen: Dextrane und Polyäthylenglykole (Tab.10); V_t = 125 ml ; v_{300} = 21 ml/h; v_{319} = 30 ml/h ; v_{331} = 18 ml/h.

5. Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen einiger Gele

Die in diesem Kapitel aufgeführten lichtmikroskopischen Aufnahmen einiger Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele sollen das Aussehen der erhaltenen Polymerpartikel, so wie es in den Tabellen angegeben ist, etwas mehr verdeutlichen. Alle lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden von in Wasser gequollenen Polymerpartikeln gemacht.

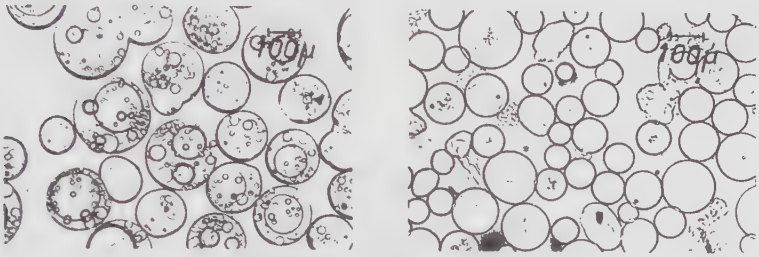


Abb.9:

Lichtmikroskopische Aufnahmen der Gele 202 (links) und 210 (rechts) (siehe Tab. 16).

Die beiden in Gegenwart von 60 Gew.-% n-Amylalkohol (bezogen auf die Monomerphase) heterogen-vernetzten Gele der Abbildung 9 sind klar und durchsichtig. Sie zeichnen sich durch keinerlei Struktur aus. Lediglich bei Ansatz 202 sind auf den Perlenoberflächen Abdrücke ehemals anhaftender anderer Polymerpartikel zu erkennen.

Die mit nur 40 Gew.-% n-Amylalkohol (bezogen auf die Monomerphase) heterogenvernetzten Gele der Abbildung 10 sind klar bis trüb, durchscheinend. Es kommt offensichtlich gerade wegen des geringen Zusatzes an wasserunlöslicher Inertkomponente zu einer gewissen Strukturierung der Polymerpartikel. Die Außenphase kann so leichter in die Perlen diffundieren und somit die Heterogenität der sich bildenden Copolymerisate erhöhen (siehe auch Abb.11). Das Gel 200 zeigt außerdem analoge Abdrücke auf der Perlenoberfläche wie das Gel 202 (siehe Abb.9).

Abb.10:

Lichtmikroskopische Aufnahmen der Gele 200 (links) und 211 (rechts) (siehe Tab.16).

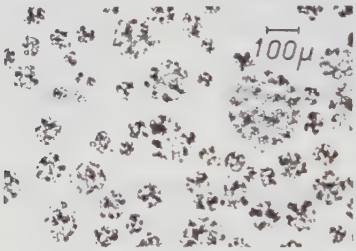


Abb.11:

Lichtmikroskopische Aufnahme des mit 2 Mol-% Divinyladipat vernetzten Gels 214 (siehe Tab.16).

Die Abbildung 11 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des mit 2 Gew.-% Divinyladipat vernetzten Gels 214. Die Perlen sind klare bis trübe, schneeflockenartige, lockere Gebilde.

Bei Ansatz 207 (siehe Tab.16) wurde festgestellt, daß die Poly-N-vinyl-N-methylacetamidgele in gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung ähnliche spezifische Gelbettvolumina wie in Wasser als Quellungsmittel besitzen (Ansatz 207; $V_{G\ H_2O}$ = 14,2 ml/g ; $V_{G\ gesätt.\ NaCl\text{-}Lsg.}$ = 10,5 ml/g). Diese Feststellung rechtfertigt die zu Abbildung 10 gemachte Aussage, daß die Außenphase während der Copolymerisation in die sich bildenden Perlen hineindiffundieren kann. Auf diese Weise

kommt es auch bei Gel 214 zur Bildung sehr lockerer, voluminöser Polymerpartikel, die extrem hohe spezifische Gelbettvolumina zeigen (siehe Tab.1 und Abb.2). Die Abbildung 12 zeigt in Gegenwart von Quellungs- / Fällungsmittel-Gemischen hergestellte heterogen-vernetzte Copolymerisate.

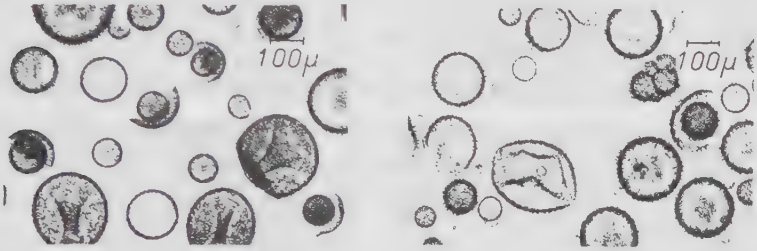


Abb.12:

Lichtmikroskopische Aufnahmen der Gele 229 (links) und 232 (rechts) (siehe Tab.16).

Die trüben, durchscheinenden Polymerpartikel besitzen eine haarige Oberfläche (siehe Kap. 4.3) und zeigen Bruchstücke, die einen schalenartigen Aufbau erkennen lassen. Unter dem Lichtmikroskop sehen die Perlen wie eingefallene Blasen aus, die sich bei Zugabe von genügend Quellungsmittel schlagartig zu prallen Ballons aufblähen (siehe Abb.12). Diese Beobachtungen lassen zusammen mit den hohen spezifischen Gelbettvolumina ($V_{G\ 229} = 47,8$ ml/g ; $V_{G\ 232} = 54,3$ ml/g) den Schluß zu, daß es sich bei diesen Produkten um durch makroskopische Entmischung entstandene Hohlperlen handelt.

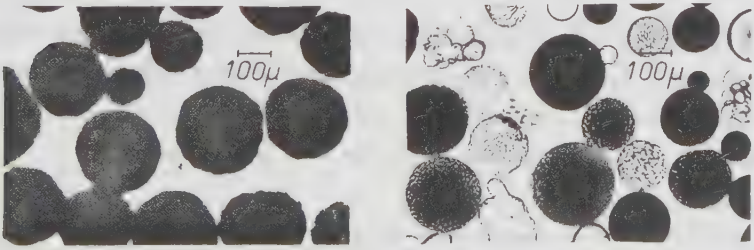


Abb.13:

Lichtmikroskopische Aufnahmen der Gele 300 (links) und 302 (rechts) (siehe Tab.16).

Das in Gegenwart von Fällungsmittel heterogen-vernetzte Gel 300 in Abbildung 13 besteht aus weißen undurchsichtigen Perlen.

Beim Ansatz 302 (Abb.13) , der mit höherer Vernetzerkonzentration und geringerem Fällungsmittelanteil durchgeführt wurde, entstanden klare , trübe und weiße Perlen nebeneinander. Dieses Auftreten aller Perlenarten nebeneinander wurde nur bei diesem Gel beobachtet und kann nicht erklärt werden.

Für die folgenden Aufnahmen der Dünnschnitte wurden die Polymerpartikel in Osmiumtetroxiddampf fixiert und anschließend in Epoxydharz eingebettet. Nach mehrtägigem langsamen Aushärten wurden die Proben mit einem Mikrotom bzw. Ultramikrotom geschnitten *). Die Übersichtsbilder der Abbildung 14 zeigen für beide Gele annähernd gleichmäßige Verteilung der heterogenen Struktur. Das Gel 300 zeigt jedoch einen lockereren Aufbau. Die Randzonen der Polymerpartikel lassen teilweise eine festere Außenhaut vermuten.

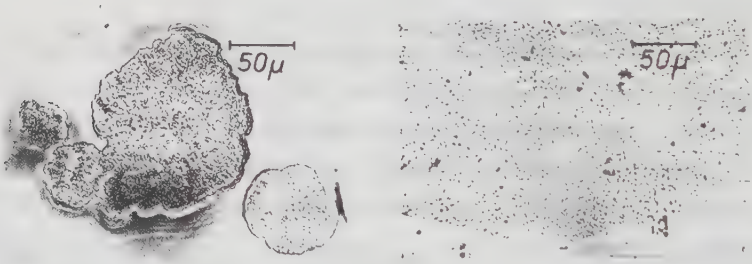


Abb.14:

Lichtmikroskopische Aufnahmen von Semidünnschnitten (1 µ) der Polymerpartikel des Gels 292 (links) und 300 (rechts) (siehe Tab.16).

Das Prinzip des Transmissionselektronenmikroskops besteht darin, daß ein Elektronenstrahl, der durch das Objekt gelangt, eine elektronenoptische Abbildung erzeigt, ähnlich dem Lichtmikroskop. In der Bildebene wird eine Intensitätsverteilung abgebildet, die einer Elektronendichteverteilung zuzuordnen ist.

---

*) Die Probenvorbereitungen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden im Bereich Wirbellosen-Histologie und Elektronenmikroskopie, Arbeitskreis Prof.Dr. K.-A. Seitz, durchgeführt.

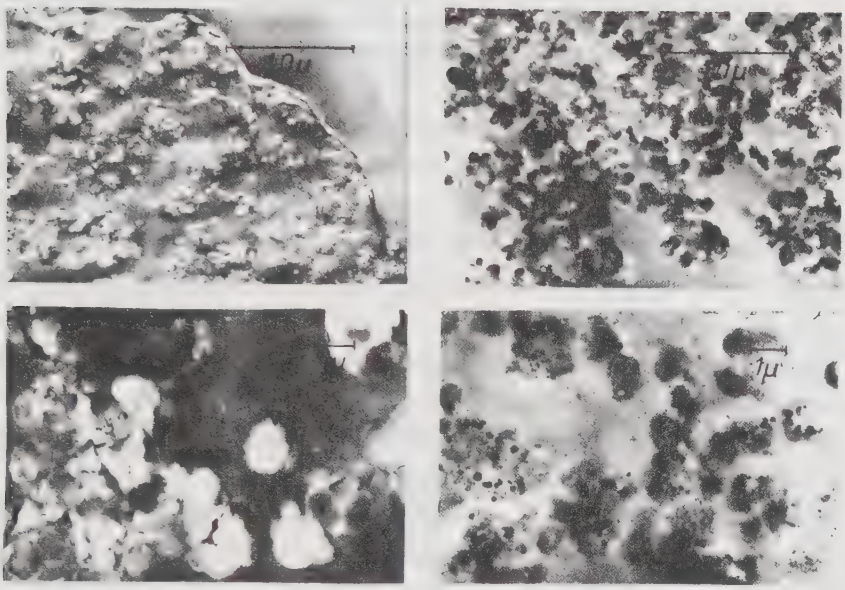


Abb.15:

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Ultradünnschnitten (600 Å) der Polymerpartikel des Gels 292 (links) und 300 (rechts) (siehe Tab.16).

Bildreihe oben 2400-fache Vergrößerung und Bildreihe unten 7000-fache Vergrösserung.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 15 lassen den heterogenen Aufbau der Polymerpartikel aus einem weiträumigen Porensystem erkennen. Die Randzone des Polymerpartikels in Abbildung 15 (Gel 292, links oben) läßt einen dichteren Aufbau vermuten, der jedoch auch ein präparationsbedingter Artefakt sein könnte. Bei den tiefschwarzen Flecken in den Abbildungen handelt es sich offensichtlich um Osmiumtetroxidablagerungen.

6. Gelchromatographische Trennungen von Polyäthylenglykolen, Dextranen und Proteinen an ausgewählten Gelen

Aus den spezifischen Schütt- und Gelbettvolumina sowie dem Aussehen der Perlcopolymerisate kann nur bedingt auf ihr gelchromatographisches Verhalten geschlossen werden. Es ist daher immer erforderlich, die Polymerisate durch das Elutionsverhalten geeigneter Testsubstanzen auf ihre gelchromatographische Eignung zu prüfen. Die für diesen Zweck verwendeten Testsubstanzen waren Polyäthylenglykole, fraktionierte Dextrane und Proteine (siehe Tab.10).
Die gelchromatographischen Trennungen der Polyäthylenglykole und der fraktionierten Dextrane wurden in Wasser als Elutionsmittel bei 23°C durchgeführt. Das Volumen der auf die Trennsäulen gegebenen Proben betrug 0,2 ml, wobei von den Polyäthylenglykolen 5 gew.-%-ige (außer bei Testsubstanz XI (1 gew.-%-ig)), und von den fraktionierten Dextranen 1 gew.-%-ige wäßrige Lösungen verwendet wurden. Die Theorie der Gelchromatographie sowie der Aufbau der gelchromatographischen Apparatur sind in Kapitel 2 und 9.3 beschrieben.

Die Abbildung 16 zeigt ein Elutionsdiagramm eines Gemisches von Polyäthylenglykolen (Substanz Nr. siehe Tab.10), getrennt an einem heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgel (Ansatz 202, Tab.16). Die log M-V_e-Eichbeziehung für dieses Gel ist in Abbildung 17 wiedergegeben und steht stellvertretend für alle erhaltenen Perlcopolymerisate bis zu einem Ausschlußmolekulargewicht von ca. 10000 . Der lineare Verlauf der Eichgeraden über den gesamten Trennbereich sowie die gaußförmigen Elutionspeaks spiegeln das normale gelchromatographische Verhalten dieser Gele wider.
Mit höherem Anteil und abnehmendem Solvatisierungsvermögen der Inertkomponente bei der heterogen-vernetzenden Copolymerisation erhält man Gele mit höherem Ausschlußmolekulargewicht. Jedoch zeigen diese Produkte Abweichungen von der linearen log M-V_e-Beziehung und starkes Tailing in den oberen Molekulargewichtsbereichen (siehe Ansatz 270 Abb.17, Abb.18 u.8). Diese Abweichungen von der linearen Beziehung sind nicht auf bimodale Porengrößenverteilungen zurückzuführen, die sich ebenfalls durch einen Knick in der log M-V_e-Kurve äußern.

Tabelle 10:

Testsubstanzen, die zur gelchromatographischen Untersuchung der heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele verwendet wurden.

Testsubstanz	Nr.	M [g/mol]	log M
Äthylenglykol [a]	I	62	1,79
Polyäthylenglykol 200 [b]	II	200 [h]	2,30
Polyäthylenglykol 400 [b]	III	400 [h]	2,60
Polyäthylenglykol 600 [c]	IV	600 [h]	2,78
Polyäthylenglykol 1500 [b]	V	1500 [h]	3,18
Polywachs 3000 [d]	VI	3000 [h]	3,48
Polyäthylenglykol 4000 S [b]	VII	4000 [h]	3,60
Polywachs 6000 [d]	VIII	6000 [h]	3,78
Polyäthylenglykol 10000S [b]	IX	10000 [h]	4,00
Polyäthylenglykol HM 100 [b]	X	35000 [h]	4,54
Polyäthylenglykol [d]	XI	3800000 [h]	6,58
Glucose	XII	180	2,26
Dextran 10 [e]	XIII	10000 [i]	4,00
Dextran 20 [e]	XIV	20000 [i]	4,30
Dextran 40 [e]	XV	40000 [i]	4,60
Dextran 70 [e]	XVI	70000 [i]	4,85
Dextran 110 [e]	XVII	110000 [i]	5,04
Dextran 250 [e]	XVIII	250000 [i]	5,40
Dextran 500 [e]	XIX	500000 [i]	5,70
Dextran 2000 [e]	XX	2000000 [i]	6,30
Phenylalanin [c]	XXI	165	2,22
Hippuryl-L-phenylalanin [c]	XXII	326	2,51
Glucagon [f]	XXIII	3500	3,54
Cytochrom C [f]	XXIV	12400	4,09
Ribonuclease [c]	XXV	13600	4,13
Chymotrypsin [c] (Rind)	XXVI	22500	4,35
Albumin [g]	XXVII	45000	4,65
Hämoglobin [c] (Rind)	XXVIII	68000	4,83
Katalase [c]	XXIX	230000	5,36
Ferritin [f] (Pferd)	XXX	480000	5,68
Glutamatdehydrogenase [c] (Rinderleber)	XXXI	1000000	6,00

a) Riedel-de-Haën AG , Seelze/Hannover
b) Farbwerke Hoechst AG , Frankfurt/M.
c) Merck, Darmstadt
d) Chemische Werke Hüls, Marl
e) Pharmacia, Uppsala (Schweden)
f) Serva-Feinchemikalien, Heidelberg
g) Schuchardt, München
h) $\overline{M}$: nach Angabe des Herstellers
i) $\overline{M}_W$: nach Angabe des Herstellers durch Lichtstreuung bestimmt

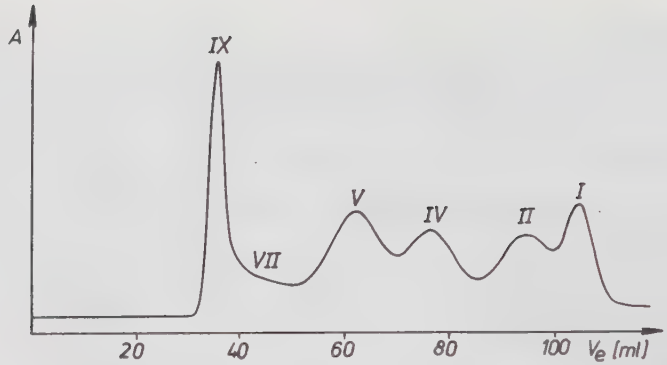


Abb.16:
Elutionsdiagramm eines Gemisches aus Oligo- und Polyäthylenglykolen (Testsubstanzen Nr. siehe Tab.10) getrennt an einem mit 20 Gew.-% Divinyladipat (bezogen auf die Monomermischung) heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgel (hergestellt mit 60 Gew.-% n-Amylalkohol bezogen auf die Monomerphase; siehe Ansatz 202, Tab.16 sowie Abb.17).
Es wurden für die Trennung 0,2 ml eines Gemisches, bestehend aus je 5 g I, II, IV, V, VII, IX und 70 g Wasser, auf die Säule gegeben.

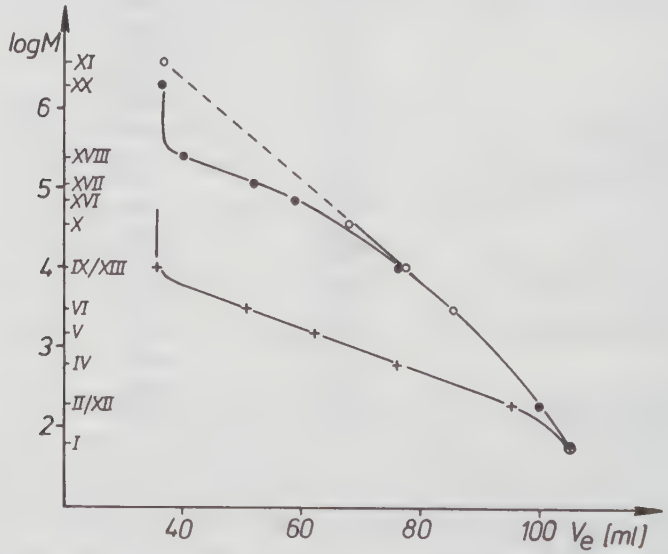


Abb.17:
Abhängigkeit der Elutionsvolumina V_e vom Logarithmus des Molekulargewichts M für zwei heterogen-vernetzte Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele (Elutionsdiagramm (Ansatz 202) vgl. Abb.16).

\+ Ansatz 202 (Tab.16) : 20 % Divinyladipat, 60 % n-Amylalkohol
● o Ansatz 270 (Tab.16) : 25 % Divinyladipat, 32 % n-Amylalkohol, 35 % i-Octan

GPC-Bedingungen: Dextrane (●) und Polyäthylenglykole (o bzw. +) (Tab.10);
V_t = 125 ml; v_{202} = 13 ml/h ; v_{270} = 15 ml/h

Das Tailing und die Bandenverbreiterung der Elutionskurven in Abbildung 18 lassen auf eine ungenügende Gleichgewichtseinstellung der Substanzverteilung zwischen den Poren des Gels und der mobilen Phase schließen [6,12].

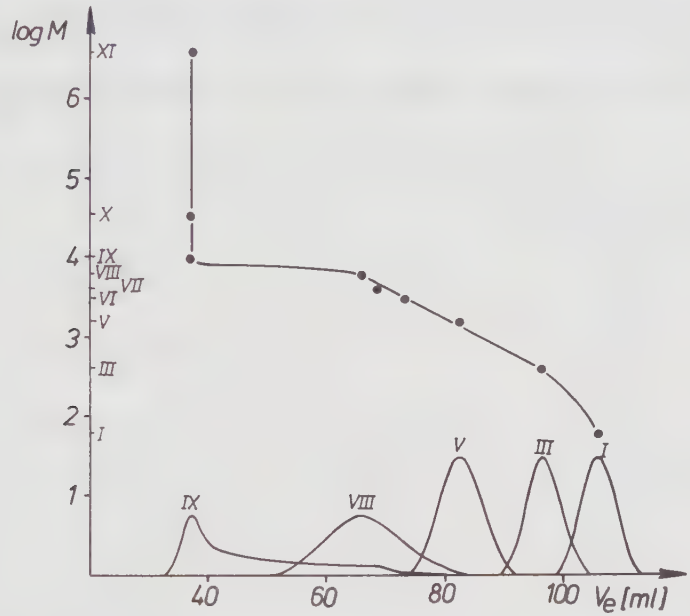


Abb.18:
Elutionsverhalten eines heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamid-gels; log M-V_e -Beziehung und zugehörige Chromatogramme.

Gel: 25 % Divinyladipat, 67 % n-Amylalkohol (Ansatz 209, Tab.16)
GPC-Bedingungen: Polyäthylenglykole (Tab.10); V_t = 125 ml; v = 7 ml/h

Diese Gele sind an der Partikeloberfläche stärker vernetzt. Die engporige Haut entsteht dadurch, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, daß das gebildete Copolymere eine größere Affinität zur wäßrigen Außenphase besitzt als zur Inertkomponente.

Findet die Phasentrennung nach Eintritt des Gelpunktes statt, so sind die stark vernetzten Zentren durch das primäre Netzwerk fixiert. Tritt die Phasentrennung dagegen vor dem Gelpunkt auf, so kommt es zu einer makroskopischen Entmischung. Die vernetzten Zentren können sich dann auf Grund ihrer größeren Hydrophilie an

der Phasengrenzfläche (Innenphase/Außenphase) ansammeln. Hier findet die endgültige vernetzende Polymerisation statt, die zur Bildung einer dichteren Außenhülle der Polymerpartikel führt.

Diese Aussage wird auch dadurch belegt, daß es beim Auftreten dieser makroskopischen Entmischung in Extremfällen zur Ausbildung von Hohlperlen kommen kann (siehe Kap.5).

Abbildung 19 zeigt die Eichbeziehung und eine Gegenüberstellung einiger Elutionspeaks eines heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels, das in Gegenwart eines Gemisches aus einem Quellungs- und einem Fällungsmittel hergestellt wurde (228, Tab.16).

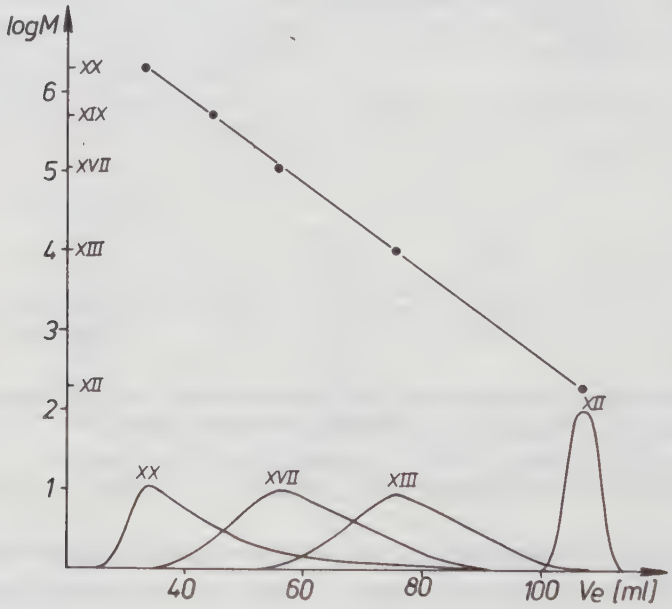


Abb.19:
Elutionsverhalten eines heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels; log M-V_e-Beziehung und zugehörige Chromatogramme.

Gel: 25 % Divinyladipat, 38 % n-Amylalkohol, 28 % iso-Octan (Ansatz 228, Tab.16)

GPC-Bedingungen: Dextrane (Tab.10); V_t = 125 ml ; v = 6 ml/h

Aus dem linearen Verlauf der log M-V_e -Beziehung ist zu ersehen, daß es prinzipiell möglich ist, in Gegenwart geeigneter Inertkomponenten heterogen-vernetzte Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele zu erzeugen, die ein normales gelchromatographisches Verhalten zeigen und hohe Ausschlußmolekulargewichte besitzen. Die verhältnismäßig breiten Elutionsbanden der Testsubstanzen sind zum einen auf die relativ breite Verteilung der fraktionierten Dextrane und zum anderen auf die geringe theoretische Bodenzahl (N = 1100; L = 100 cm) dieser Säulenpackung zurückzuführen.

Die in Abbildung 20 dargestellten log M gegen V_e-Kurven der Ansätze 292 und 303 (siehe Tab.16), die ebenfalls in Gegenwart eines Quellungs-/Fällungsmittel-Gemisches hergestellt wurden, zeigen über weite Bereiche einen linearen Verlauf. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nimmt durch Erhöhung der Vernetzerkonzentration die Heterogenität des gebildeten Netzwerks und damit das Ausschlußmolekulargewicht zu (siehe auch Kap. 4.4).

Bei der Reproduktion dieser Gele ist auf genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen zu achten, da bereits Änderungen der Reaktionstemperatur einen drastischen Einfluß auf die Ausschlußmolekulargewichte der erhaltenen Produkte zeigen (siehe Ansätze 289 und 290, Tab.16).

Ein Ziel dieser Arbeit war es, hydrophile Gele mit hohen Ausschlußmolekulargewichten herzustellen, die für gelchromatographische Proteintrennungen geeignet sind. Um die Eignung von Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgelen für diese Zwecke zu überprüfen, wurden die Gele 292 und 303 (siehe Tab.16) ausgewählt.
Bei diesen Trennungen wurde das Wasser durch eine 0,05 m Tris(hydroxymethyl)-aminomethan-HCl -Pufferlösung (pH = 7,5) als Elutionsmittel ersetzt. Als Proben wurden 0,5 ml Proteinlösung (Tris-Puffer), deren Gehalt je nach UV-Absorption des entsprechenden Proteins zwischen 0,2 - 0,5 Gew.-% variierte, auf die Säule gegeben. Die verwendeten Proteine sind in Tabelle 10 aufgeführt.

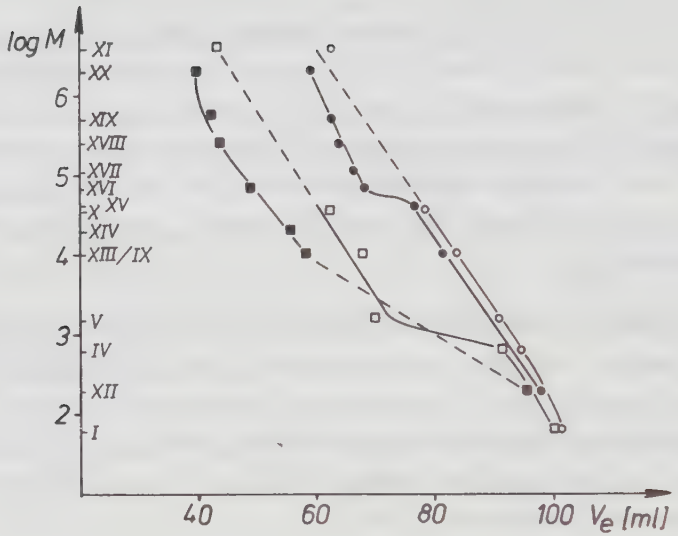


Abb.20:
Abhängigkeit der Elutionsvolumina V_e vom Logarithmus des Molekulargewichts M für zwei heterogen-vernetzte Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele (Proteintrennung vgl. Abb.21 und 22).

■ □ Ansatz 292 (Tab.16): 25 % Divinyladipat, 17 % n-Amylalkohol, 50 % iso-Octan

● ○ Ansatz 303 (Tab.16): 30 % Divinyladipat, 13 % n-Amylalkohol, 53 % iso-Octan

GPC-Bedingungen: Dextrane (■ bzw. ●) und Polyäthylenglykole (□ bzw. ○) (Tab.10); V_t = 125 ml; v_{292} = 15 ml/h ; v_{303} = 33 ml/h

Die Abbildungen 21 und 22 zeigen die Auftragung der Elutionsvolumina V_e in Abhängigkeit vom Logarithmus des Molekulargewichts der Testproteine für die Gele 292 und 303 (siehe Tab.16), sowie eine Gegenüberstellung der jeweiligen Elutionspeaks. Für beide Gele erstreckt sich der lineare Bereich der log M-V_e-Beziehung über den Molekulargewichtsbereich von 100 bis 500000 .

Dies gilt jedoch nicht für alle Testsubstanzen, denn die Proteine XXIII, XXIV, XXVI, XXIX und XXXI (Substanz Nr. siehe Tab.10) werden wider Erwarten mehr oder weniger stark retardiert und erscheinen ungefähr mit dem Volumen $V_o + V_i$ im Eluat. Hippuryl-L-phenylalanin (XXII) zeigt besonders starke Adsorptionserscheinungen und wird erst nachdem das gesamte Säulenvolumen V_t ausgeflossen ist registriert. Weiterhin zeigen die Elutionsbanden einiger Proben Schultern beim Elutions-

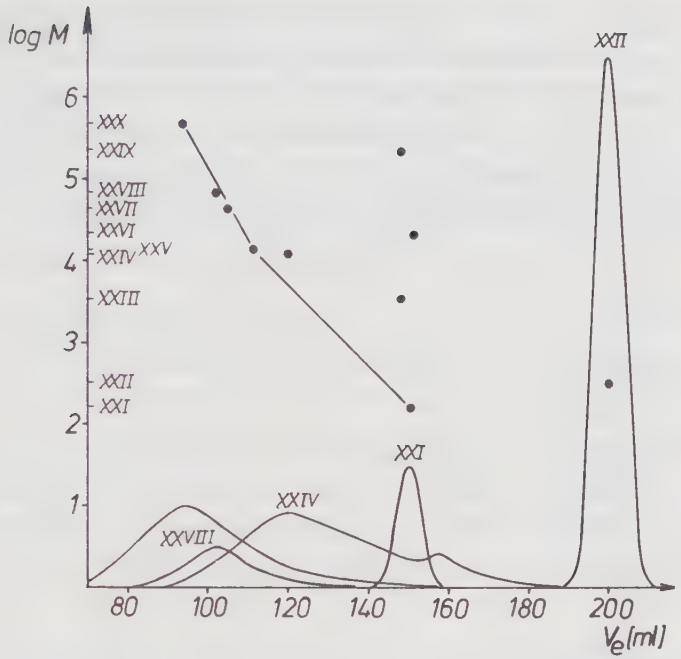


Abb.21:
Elutionsverhalten eines heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels bei Proteintrennungen; log M-V_e-Beziehung und zugehörige Chromatogramme.

Gel: 25 % Divinyladipat, 17 % n-Amylalkohol, 50 % iso-Octan (Ansatz 292, Tab.16)

GPC-Bedingungen: Proteine (Tab.10); V_t = 185 ml; v = 10 ml/h; Tris-Puffer (pH = 7,5)

volumen $V_o + V_i$. Die breiteren Elutionsbanden des Gels 303 gegenüber Gel 292 sind auf eine schlechtere Säulenpackung zurückzuführen.

Das Gel 292 weist einen Knick bei 10000 in der Eichkurve auf, wie er auch schon bei der Elution der Dextrane für dieses Gel beobachtet wurde (siehe Abb.20). Diese Abweichung wird wahrscheinlich durch eine bimodale Porengrößenverteilung verursacht.

Nach diesen Ergebnissen sind Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele für die gelchromatographische Proteintrennung nur bedingt geeignet. Die log M-V_e -Beziehung ist zwar über weite Molekulargewichtsbereiche linear, jedoch ist eine Molekulargewichtsbestimmung unbekannter Proteine nur dann möglich, wenn Adsorptionser-

scheinungen dieser Substanzen an der Gelphase ausgeschlossen werden können. Die Gele zeigen eine ausreichende Druckstabilität, so daß genügend hohe Durchflußgeschwindigkeiten erreicht werden können. Mikrobenbefall und dadurch bedingte Verringerung der Durchflußgeschwindigkeit war während eines mehrwöchigen Betriebes nicht festzustellen. Auch nach 18-monatiger Lagerung in Wasser war keine Änderung des gelchromatographischen Verhaltens zu beobachten.

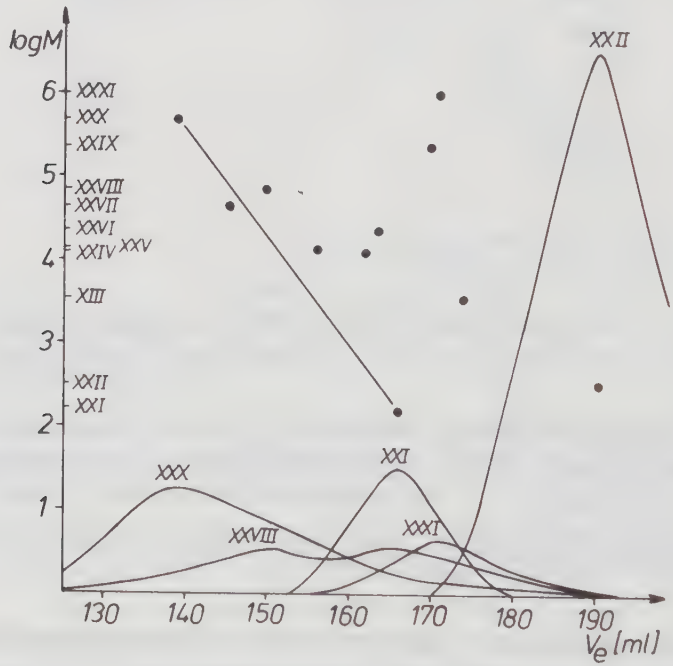


Abb. 22:
Elutionsverhalten eines heterogen-vernetzten Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgels bei Proteintrennungen; log M-V_e-Beziehung und zugehörige Chromatogramme.

Gel: 30 % Divinyladipat, 13 % n-Amylalkohol, 53 % iso-Octan (Ansatz 303, Tab. 16)

GPC-Bedingungen: Proteine (Tab. 10); V_t = 185 ml; v = 10 ml/h ; Tris-Puffer (pH = 7,5)

7. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Quellung vernetzter Substanzcopolymerer des N-Vinyl-N-methylacetamids

Mit Substanzcopolymerisaten sollten an Hand von Quellversuchen die verwendeten Vernetzer auf ihre Vernetzungswirksamkeit geprüft werden; Vernetzerkonzentration, Initiatorkonzentration und Reaktionstemperatur wurden dabei variiert.

Die Quellung eines vernetzten Polymerisates in einem Lösungsmittel wird durch die Anzahl der Vernetzungspunkte begrenzt. Daher kann die Quellung als ein Maß für die Vernetzungswirksamkeit einer Vernetzungskomponente angesehen werden.

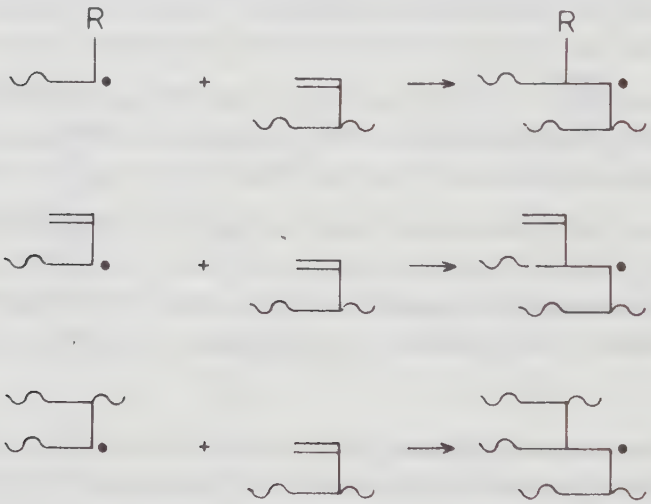
Als Vernetzer wurde hauptsächlich Divinyladipat eingesetzt. Mit Diglykolsäuredivinylester wurde nur ein vernetztes Substanzcopolymerisat hergestellt, um seine prinzipielle Eignung als Vernetzungskomponente zu prüfen. Beide Divinylester lassen sich durch Umvinylierung aus den entsprechenden Dicarbonsäuren darstellen.

Für die Substanzcopolymerisationen wurden jeweils 10 g Monomermischung in einem Reagenzglas mit Azoisobutyronitril versetzt. Die Polymerisation erfolgte unter Stickstoff in einem Thermostaten bei je nach Ansatz unterschiedlichem Temperaturprogramm (siehe Tab. 11, 12 und 13).
Mit Dibenzoylperoxid als Initiator tritt in Übereinstimmung mit Literaturzitaten keine vernetzende Copolymerisation ein, da Acylperoxide zur Initiierung der Polymerisation von N-Vinylamiden ungeeignet sind [17,18] (siehe auch Kap. 8).
Die Quellung wurde an mechanisch zerkleinerten Proben untersucht.

7.1 Der Initiator

Die Vernetzungsdichte von mit Divinyladipat in Substanz vernetztem N-Vinyl-N-methyl-acetamid nimmt nur bis zu einem Vernetzergehalt von ca. 8 Mol-% zu (siehe Abb. 24). Es war deshalb zu überprüfen, ob durch Erhöhung der Initiatorkonzentration eine höhere Vernetzungsdichte zu erreichen ist.

Aus Überlegungen über den Mechanismus der vernetzenden Copolymerisation [19] geht hervor, daß eine Erhöhung der Initiatorkonzentration im unteren Konzentrationsbereich eine höhere Vernetzungsdichte zur Folge haben sollte. Es können nur die folgenden Reaktionen eines Makroradikals mit einer an einem anderen Polymermolekül anhängenden Doppelbindung zu einer Vernetzung führen:



Reagiert das Makroradikal mit einer um mehrere Grundbausteine zurückliegenden anhängenden Vinylgruppe des eigenen Makromoleküls, so kommt es lediglich zu einer Cyclisierung, die nicht zur Vernetzung beiträgt.

Bei der vernetzenden Copolymerisation liegen im Anfangsstadium separate Polymerknäuel vor, die bereits intramolekular vernetzt sind. Durch die so vorgegebene Struktur und die intermolekulare Vernetzung, die bei gegenseitiger Annäherung der Knäuel zuerst an ihrer Oberfläche eintreten wird, ist die gegenseitige Durchdringung stark behindert. Die vernetzende Reaktion kann dadurch praktisch nur an der Oberfläche dieser Polymerknäuel stattfinden. Die Erhöhung der Initiatorkonzentration sollte eine Vergrößerung der Oberfläche durch Erzeugung vieler kleiner statt wenig großer Polymerknäuel zur Folge haben und somit eine höhere Vernetzung wahrscheinlicher machen.

Grenzen sind diesem Verfahren dadurch gesetzt, daß bei höheren Initiatorkonzentra-

tionen ein verstärkter Abbruch der vernetzenden Makroradikale stattfindet; dies wirkt der Erhöhung der Vernetzungsdichte entgegen.
Eine Änderung der Initiatorkonzentration im Monomergemisch von 0,2 bis 2 Mol-% zeigt keinen Einfluß auf die Vernetzungsdichte, die durch Quellversuche ermittelt wurde (siehe Tab.11). Vermutlich wirkt sich der hier diskutierte Effekt der Initiatorkonzentration auf die Vernetzungsdichte erst bei noch niedrigeren Initiatorkonzentrationen aus.

Bei diesen Versuchen wurden aus den vorzerkleinerten Copolymerisaten niedermolekulare Produkte und unvernetztes Polymeres durch Extraktion entfernt. Die Werte für das extrahierbare Material in Tabelle 11 zeigen deutlich den verstärkten Abbruch durch Initiatorradikale bei Erhöhung der Initiatorkonzentration.
Damit in Übereinstimmung zeigt das GPC-Chromatogramm des Rückstandes aus dem Methanolextrakt (Ansatz 276, Abb.23) Polymeres am Ausschlußmolekulargewicht (6000), Oligomere und Restmonomeres sowie Tetramethylsuccinonitril, das Rekombinationsprodukt der Primärradikale.

Tabelle 11:

Einfluß des Initiatorgehalts auf die Quellung von mit 2 Mol-% Divinyladipat (bezogen auf die Monomermischung) vernetzten Substanzcopolymerisaten des N-Vinyl-N-methyl-acetamids.
AIBN : Azoisobutyronitril (Mol-% bezogen auf die Monovinylverbindung)
V_G : spezifisches Gelbettvolumen (ml/g) in Wasser
EM : extrahierbares Material (Gew.-%) aus vorzerkleinertem Copolymerisat (20 h Methanol und 3 h Petroläther (40-60°C))
Polymerisationstemperatur: 60°C (16 h), 80°C (1 h), 100°C (1 h)

Ansatz Nr.	AIBN	V_G	EM
339	0,2	17,4	16
273	0,5	19,5	23
274	1,0	18,3	28
275	1,5	18,3	35
276	2,0	18,2	37

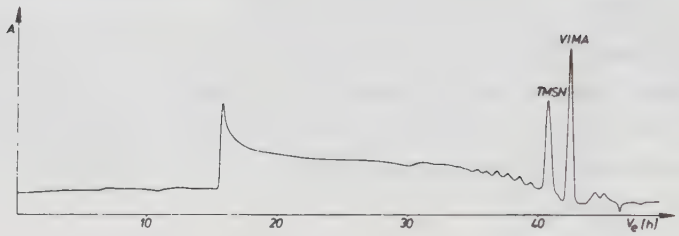


Abb. 23:

GPC-Chromatogramm des Extraktionsrückstands aus Methanol (Ansatz 276, Tab. 11). Auftrennung an Merckogel OR 6000 in THF .
TMSN = Tetramethylsuccinonitril
VIMA = N-Vinyl-N-methyl-acetmid

7.2 Der Vernetzer

Um einen Eindruck über die Vernetzungswirksamkeit eines Vernetzers bei der vernetzenden Copolymerisation zu bekommen, kann man ihn mit der betrachteten Monovinylverbindung copolymerisieren und die Quellung der Copolymerisate in einem Lösungsmittel bestimmen.

In Tabelle 12 und Abbildung 24 sind die Quellungseigenschaften für die mit verschiedenen Divinyladipatanteilen erhaltenen Substanzcopolymerisate zusammengestellt. Mit zunehmender Vernetzermenge nimmt die Quellung ab; V_G strebt bei Verwendung von Divinyladipat gegen einen Grenzwert von 7,9 ml/g . Die Vernetzungsdichte nimmt nur bis zu einem Vernetzergehalt von ca. 8 Mol-% zu und bleibt dann konstant.

Diglykolsäuredivinylester zeigt bei der vernetzenden Copolymerisation mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid praktisch keinen Unterschied im Quellungsverhalten im Vergleich zu Divinyladipat (siehe Ansatz 237, Tab. 12).

Tabelle 12:

Einfluß des Vernetzergehalts (Divinyladipat) auf die Quellung der Substanzcopolymerisate des N-Vinyl-N-methyl-acetamids.

c : Konzentration des Vernetzers in Mol-% bezogen auf die Monomermischung
V_{Sch}: spezifisches Schüttvolumen (ml/g)
V_G : spezifisches Gelbettvolumen (ml/g) in Wasser

(Initiator: 0,5 Mol-% Azoisobutyronitril bezogen auf die Monovinylverbindung
Reaktionstemperatur: 60°C (16 h), 80°C (1 h), 100°C (1 h))

Ansatz Nr.	c	V_{Sch}	V_G
262	1,0	2,1	22,5
171	2,0	2,6	18,3
265	2,0	2,1	18,0
172	3,9	2,6	11,2
266	3,9	2,2	14,2
173	9,1	2,5	7,6
263	23,1	3,4	7,9
264	33,3	3,2	7,9
237 [1)]	9,6	2,8	9,0

1) Vernetzer: Diglykolsäuredivinylester

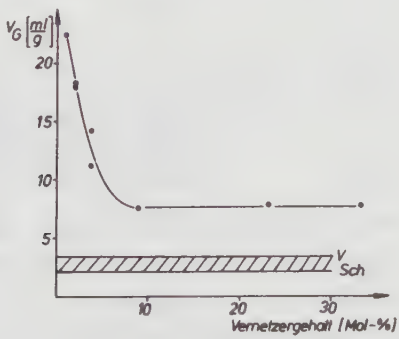


Abb. 24:
Spezifisches Gelbettvolumen V_G von mit Divinyladipat vernetzten Substanzcopolymerisaten des N-Vinyl-N-methyl-acetamids in Abhängigkeit vom Vernetzergehalt (Mol-% bezogen auf die Monomermischung) nach Werten der Tabelle 12.
V_{Sch} : spezifisches Schüttvolumen der gemahlenen Proben

7.3 Die Reaktionstemperatur

Wie bereits in Kapitel 4.1 (Ansatz 289 und 290, Tab.5) erwähnt, sind die zu erreichenden Ausschlußmolekulargewichte und damit die Vernetzungsdichten der Gele von der Reaktionstemperatur abhängig. Mit den bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur hergestellten Substanzcopolymerisaten der Tabelle 13 sollte der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Vernetzungsdichte an Hand von Quellversuchen geprüft werden. Wie bei den Versuchen des Kapitels 7.1 wurde auch hier nach der Vorzerkleinerung des Copolymerisats eine Extraktion bei der Probenvorbereitung zwischengeschaltet.

Tabelle 13:

Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Quellung von mit 2 Mol-% Divinyladipat (bezogen auf die Monomermischung) vernetzten Substanzcopolymerisaten des N-Vinyl-N-methyl-acetamids.

TP : Temperaturprogramm
I = 40°C (16 h), 80°C (1 h), 100°C (1 h)
II = 40°C (16 h)
III = 60°C (16 h), 80°C (1 h), 100°C (1 h)

AIBN : Azoisobutyronitril (Mol-% bezogen auf die Monovinylverbindung)

V_G : spezifisches Gelbettvolumen (ml/g) in Wasser

EM : extrahierbares Material (Gew.-%) aus vorzerkleinertem Copolymerisat (20 h Methanol und 3 h Petroläther (40-60°C))

Ansatz Nr.	TP	AIBN	V_G	EM
284	I	0,5	10,9	5
285	I	1,0	9,6	9
286	I	1,5	11,5	9
287	I	2,0	10,1	8
295	II	0,5	12,6	19
296	II	1,0	12,4	22
273	III	0,5	19,5	23
274	III	1,0	18,3	28
275	III	1,5	18,3	35
276	III	2,0	18,2	37

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Ansätze aus Kapitel 7.1 ist auch bei diesen Versuchen kein Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Vernetzungsdichte festzustellen. Das spezifische Gelbettvolumen V_G bleibt bei gegebener Reaktionstemperatur und unterschiedlicher Initiatorkonzentration (0,5-2,0 Mol-% bezogen auf die Monovinylverbindung) konstant.

Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur äußert sich jedoch in einer Zunahme der Vernetzungsdichte (vgl. Ansätze 284-287 mit 273-276). Das spezifische Gelbettvolumen sinkt von ca. 18,3 auf 10,5 ml/g und gleichzeitig verringert sich die Menge des extrahierbaren Materials.

Durch die Herabsetzung der Reaktionstemperatur wird die stationäre Radikalkonzentration verringert und so einem stärkeren Abbruch der Makroradikale durch Primärradikale entgegengewirkt.

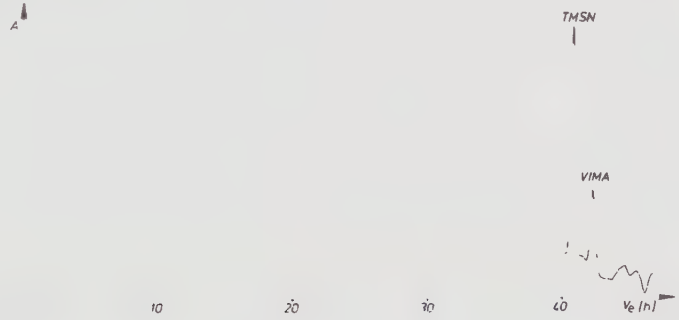


Abb.25:

GPC-Chromatogramm des Extraktionsrückstandes aus Methanol (Ansatz 287, Tab.13).
Auftrennung an Merckogel OR 6000 in THF.
TMSN = Tetramethylsuccinonitril
VIMA = N-Vinyl-N-methyl-acetamid

Bestätigt wird diese Aussage auch durch das GPC-Chromatogramm der Abbildung 25. Es zeigt im Gegensatz zu Abbildung 23 kein Polymeres am Ausschlußmolekulargewicht. Die etwas höheren spezifischen Gelbettvolumina der Ansätze 295 und 296 (Tab.13) resultieren aus der bei der niedrigen Temperatur unvollständigen Reaktion. Bei den höheren Anteilen an extrahierbarem Material dieser Ansätze

handelt es sich hauptsächlich um Restmonomeres (N-Vinyl-N-methyl-acetamid). Divinyladipat konnte sowohl gas- als auch gelchromatographisch in den Extrakten nicht nachgewiesen werden.
Nach diesen Ergebnissen sollten geringe Initiatorkonzentrationen und niedrige Reaktionstemperaturen zu höheren Vernetzungsdichten bei der Perlcopolymerisation des N-Vinyl-N-methyl-acetamids führen.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte werden bei der heterogen-vernetzenden Perlcopolymerisation bei niedrigeren Reaktionstemperaturen ($40^{o}C$) generell Produkte mit spezifischen Gelbettvolumina < 10 ml/g erhalten. Bei höheren Reaktionstemperaturen ($70^{o}C$) sind, je nach Reaktionsmischung, spezifische Gelbettvolumina von 15 ml/g keine Seltenheit.

8. Die Reaktion von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit Dibenzoylperoxid und anderen Perverbindungen

Wie bereits beschrieben, sind Acylperoxide zur Initiierung der Polymerisation von N-Vinylamiden ungeeignet [17,18]. Mit ihnen erhält man nur geringe Umsätze und die erhaltenen Produkte besitzen verhältnismäßig geringe Molekulargewichte. Ähnliche Befunde wurden auch bei der Polymerisation von N-Vinylcarbazol mit Dibenzoylperoxid erhalten [20,21].

Durch Homopolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit verschiedenen Perverbindungen sollte überprüft werden, ob dieses Verhalten lediglich bei der Initiierung mit Acylperoxiden beobachtet wird.

Als Perverbindungen wurden bei diesen Versuchen Di-tert.-butylperoxid, Cumylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Diäthylperoxodicarbonat und Dibenzoylperoxid eingesetzt. Mit Di-tert.-butylperoxid als Initiator wird bereits nach 5 Stunden ein festes Homopolymerisat, ähnlich wie bei der Initiierung mit Azoisobutyronitril, erhalten. Die Reaktion mit Cumylhydroperoxid führt zu einem bei 100°C zähflüssigen und bei Raumtemperatur kaum noch Fluß zeigenden Produkt. Die Proben mit den Acylperoxiden blieben flüssig und wurden anschließend bei 25°C im Ölpumpenvakuum von leichtflüchtigen Bestandteilen (Hauptmenge des Monomeren usw.) befreit.

Abbildung 26 zeigt die GPC-Chromatogramme der mit Acylperoxiden und Cumylhydroperoxid initiierten Proben. Das GPC-Chromatogramm der mit Cumylhydroperoxid initiierten Probe zeigt Polymeres am Ausschlußmolekulargewicht (6000) neben etwas Restmonomerem. Die anderen Chromatogramme der mit Acylperoxiden initiierten Ansätze zeigen bei geringen Umsätzen restliches N-Vinyl-N-methyl-acetamid und eine Reihe von Oligomeren neben wenig hochmolekularem Produkt.
Bevington et al. fanden bei der Polymerisation von N-Vinylcarbazol mit Dibenzoylperoxid eine analoge Produktzusammensetzung [21].

Zur weiteren Klärung des Reaktionsablaufs wurden verschiedene Reaktionsmischungen hergestellt und die Bildung von Carboxylgruppen titrimetrisch verfolgt (Tab.14); Initiatorkonzentration (Dibenzoylperoxid) und Reaktionstemperatur wurden dabei variiert.

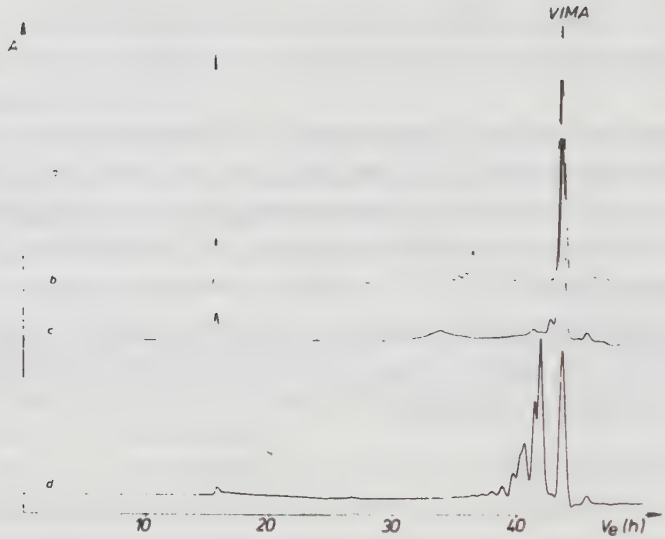


Abb. 26:

GPC-Chromatogramme von Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamiden initiiert mit Cumylhydroperoxid (a), Dilauroylperoxid (b), Diäthylperoxodicarbonat (c) und Dibenzoylperoxid (d).
Auftrennung an Merckogel OR 6000 in THF .
VIMA = N-Vinyl-N-methyl-acetamid

Tabelle 14:

Bildung von Carboxylgruppen bei der Reaktion von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit Dibenzoylperoxid.
VIMA : N-Vinyl-N-methyl-acetamid (mmol)
BPO : Dibenzoylperoxid (mmol)
T : titrierbare Carboxylgruppen (mmol)
V : Gesamtcarboxylgruppengehalt bestimmt nach Verseifung (mmol)

Ansatz Nr.	Reaktionsmischung VIMA	BPO	Reaktionsbedingungen	T	V
313	303	3,03	18 h 70°C / 2 h 100°C	3,18	6,2 [1]
314	152	1,52	147 h 50°C	1,44	
320	606	6,05	18 h 70°C / 2 h 100°C	6,02	
321	112	6,05	18 h 70°C / 2 h 100°C	5,47	
323	209	11,36	18 h 70°C / 2 h 100°C		20,9 [1]
332	152	1,52	1 h 70°C	1,53	

[1] Verseifungsbedingungen: Ansatz 313 (NaOH 15 h 60°C)
Ansatz 323 (KOH 24 h 23°C)

Aus den Ergebnissen der Tabelle 14 ist ersichtlich, daß, unabhängig von den Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen und den Reaktionsbedingungen, im Rahmen der Analysengenauigkeit 50 % der durch das Dibenzoylperoxid eingesetzten Carboxylgruppen titrierbar sind. Durch die Verseifung können 100 % der eingesetzten Carboxylgruppen erfaßt werden. Lediglich bei den Ansätzen 321 (45 % titrierbare Carboxylgruppen) und 323 (92 % der Carboxylgruppen nach Verseifung erfaßbar) mit hohen Initiatorkonzentrationen werden geringere Anteile gefunden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit einem Versuch, bei dem keine Gasentwicklung während der Reaktion beobachtet wurde. Es findet bei dieser Reaktion keine Kohlendioxidabspaltung statt, zumindest nicht in nennenswertem Umfang.

Dibenzoylperoxid spaltet bei der radikalischen Polymerisation üblicherweise Kohlendioxid ab [22-24], wobei die abgespaltene Menge sich nach den Reaktionsbedingungen (Konzentration der Komponenten, Art des Monomeren und Reaktionstemperatur) richtet. Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat mit Dibenzoylperoxid wird bis zu 50 % an Kohlendioxid abgespalten.

Zieht man bei den in Tabelle 14 aufgeführten Ansätzen das restliche Monomere im Ölpumpenvakuum bei 25°C ab, so erhält man - je nach Initiatorkonzentration - Ausbeuten, die zwischen der zwei- und dreifachen Menge des eingesetzten Initiators liegen. Die gelben bis rotbraunen Produkte verfärben sich bei 23°C und Lichteinwirkung nach rotschwarz.

Bei einem weiteren Versuch wurden 152 mmol N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit 1,52 mmol Dibenzoylperoxid initiiert und 18 Stunden bei 70°C mit anschließender zweistündiger Temperung bei 100°C in einem Thermostaten zur Reaktion gebracht. Dabei wurden zu unterschiedlichen Zeiten kleine Proben gezogen, die bei 25°C im Ölpumpenvakuum eingeengt und anschließend bei -30°C im Gefrierschrank gelagert wurden. Von diesen Proben wurden GPC-Chromatogramme, ^{1}H-NMR- und IR-Spektrogramme aufgenommen (siehe Abb. 27, 28 und 29). Abbildung 27 zeigt GPC-Chromatogramme von Oligo-N-vinyl-N-methyl-acetamiden; die Produkte wurden durch Initiierung mit Dibenzoylperoxid bei verschiedenen Reaktionszeiten erhalten.

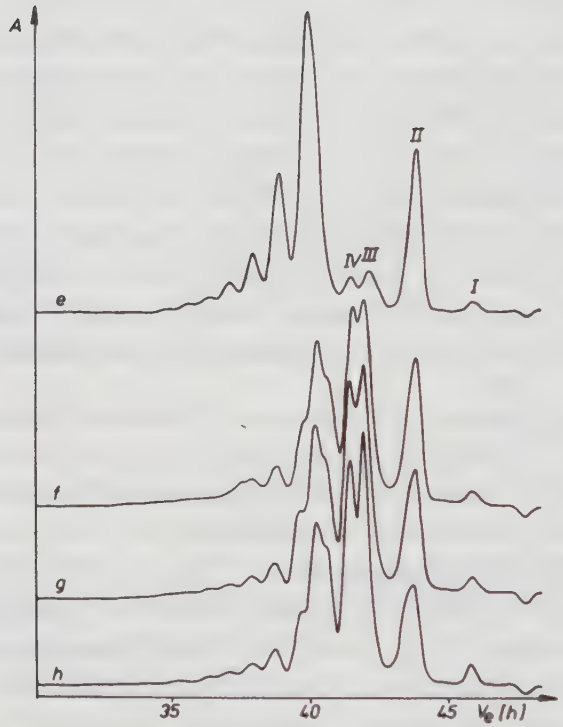


Abb.27:

GPC-Chromatogramme von Oligo-N-vinyl-N-methyl-acetamiden, erhalten durch Initiierung mit 1 Mol-% Dibenzoylperoxid bei verschiedenen Reaktionszeiten. Auftrennung an Merckogel OR 6000 in THF.

Reaktionszeit: e = 0,5 h 70°C (Ansatz 333)
f = 12 h 70°C (Ansatz 335)
g = 18 h 70°C (Ansatz 335)
h = 18 h 70°C und 2 h 100°C (Ansatz 335)

I = N-Methyl-acetamid
II = N-Vinyl-N-methyl-acetamid
III = Benzoesäure
IV = Elutionsvolumen von Dibenzoylperoxid

Wie aus Chromatogramm (e) ersichtlich, liegt bereits nach einer halben Stunde bei 70°C kein Dibenzoylperoxid mehr vor und Benzoesäure ist erst in unwesentlichen Mengen in freier Form vorhanden. Der Verbrauch des gesamten Dibenzoylperoxids nach so kurzer Reaktionszeit wird auch durch das IR-Spektrum in Abbildung 29 bestätigt. Daß Benzoesäure nur in geringen Mengen frei vorliegt, zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum (e) in Abbildung 28.

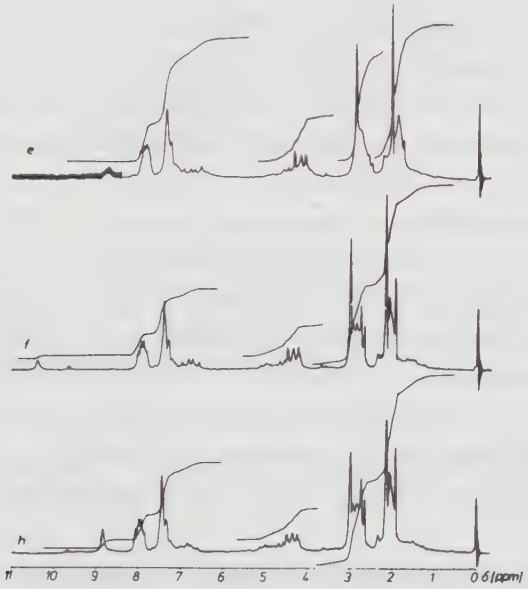


Abb. 28:

^{1}H-NMR-Spektrogramme von Oligo-N-vinyl-N-methyl-acetamiden, erhalten durch Initiierung mit 1 Mol-% Dibenzoylperoxid bei verschiedenen Reaktionszeiten.

Reaktionszeit : e = 0,5 h 70°C (Ansatz 333 (aufgenommen in CCl_4))
f = 12 h 70°C (Ansatz 335 (aufgenommen in $CDCl_3$))
h = 18 h 70°C und 2 h 100°C (Ansatz 335 (aufgenommen in $CDCl_3$))

Spektrum (e) : Das saure Proton der Benzoesäure bei 8,7 ppm kann erst bei 6,4-facher Verstärkung gegenüber dem Restspektrum sichtbar gemacht werden.

Mit längerer Reaktionszeit (Chromatogramme f, g und h) wächst der Anteil an Benzoesäure in der Reaktionsmischung, wobei sich das Maximum der Oligomerenreihe zu höheren Elutionszeiten (niedrigeren Molekulargewichten) verschiebt.

Das Reaktionsprodukt, das mit 40,3 Stunden eluiert wird und zunächst nur als schwache Schulter zu erkennen ist, zeigt besondere Stabilität.
In Abbildung 28 sind ^{1}H-NMR-Spektren von Oligo-N-vinyl-N-methyl-acetamiden wiedergegeben; die Produkte wurden durch Initiierung mit Dibenzoylperoxid bei verschiedenen Reaktionszeiten erhalten.

Bei 2 ppm sind die Methylprotonen in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe und bei 3 ppm die Protonen der Methylgruppe am Stickstoff des N-Vinyl-N-methyl-acetamidbausteins zu finden. Im Bereich zwischen 4 und 7 ppm findet man Vinylprotonen vom restlichen Monomeren und Rückgratprotonen der Oligomeren. Die aromatischen Protonen der Benzoesäureesterendgruppen und der Benzoesäure liegen zwischen 7 und 8,5 ppm, während das saure Proton der Benzoesäure, je nach Konzentration und Art des Lösungsmittels, zwischen 8,5 und 11 ppm erscheint. Nach einer Reaktionszeit von einer halben Stunde bei 70°C ist zwar das gesamte Dibenzoylperoxid verbraucht (siehe Abb.29), jedoch ist Benzoesäure erst in sehr geringen Mengen vorhanden (Spektrum (e) Abb.28). Bei längerer Reaktionszeit nimmt der Anteil an Benzoesäure analog zu Abbildung 27 zu. Aus dem Integral der aromatischen Protonen und dem des sauren Protons läßt sich der Benzoesäureanteil im Reaktionsgemisch abschätzen. Er steigt praktisch von 0 % (e) über 30 % (f) auf 50 % (h), bezogen auf das eingesetzte Dibenzoylperoxid.
Aus dem IR-Spektrum in Abbildung 29 ist ersichtlich, daß nach halbstündiger Reaktionszeit bei 70°C bereits das gesamte Dibenzoylperoxid abreagiert ist. Denn die Carbonylvalenzschwingungen der Perverbindung bei 1760 und 1780 cm^{-1} sind nicht mehr erkennbar. Dafür zeigt das Spektrum die Carbonylbande der Benzoesäureesterendgruppen bei 1720 cm^{-1} neben der Carbonylbande des Amids bei 1640 cm^{-1}.

Diese Versuche zeigen, daß das Dibenzoylperoxid bei 70°C in der Reaktion mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid extrem schnell verbraucht wird. Bei 10 Halbwertszeiten für vollständigen Verbrauch läßt sich für Dibenzoylperoxid unter diesen Reaktionsbedingungen eine Halbwertszeit < 3 Minuten abschätzen.
Benzoesäure wird erst bei längeren Reaktionszeiten, unter Abnahme des Molekulargewichts der Oligomeren, freigesetzt.

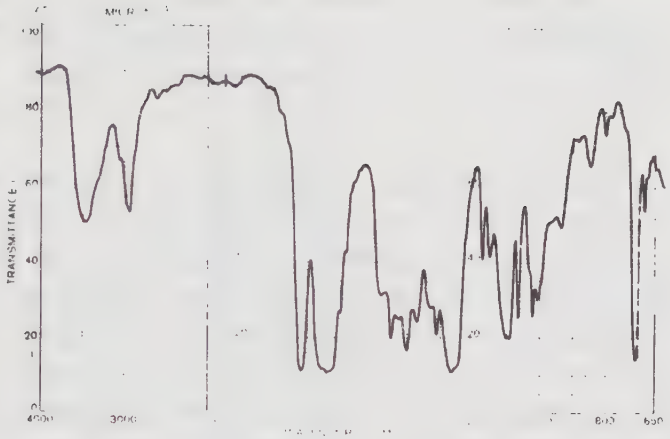


Abb.29:

IR-Spektrum von Oligo-N-vinyl-N-methyl-acetamiden, erhalten durch Initiierung mit 1 Mol-% Dibenzoylperoxid nach 0,5 h bei 70°C (siehe auch Abb.27 und 28 (e), Ansatz 333).
(IR-Gerät: PE Modell 153, Film auf NaCl, "slow")

Daß dennoch, wie bei den Titrationsversuchen gezeigt, 50 % der eingesetzten Carboxylgruppen sofort nach Abreaktion des Dibenzoylperoxids titrierbar sind, kann mit den GPC-Chromatogrammen analoger Versuche verständlich gemacht werden (siehe Abb.30).
Hierfür wurden wiederum 152 mmol N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit 1,52 mmol Dibenzoylperoxid 1 Stunde bei 70°C polymerisiert. Anschließend wurde ein Teil der Reaktionsmischung mit Methanol verdünnt (siehe Abb.30 (j)) und die beiden Mischungen im Ölpumpenvakuum bei 25°C eingeengt. Ein analoger Ansatz wurde eine halbe Stunde in Gegenwart von 111 mmol Wasser polymerisiert (siehe Abb. 30 (i)). Das Chromatogramm (k) in Abbildung 30 zeigt nach einstündiger Reaktion bei 70°C kaum frei vorliegende Benzoesäure. Setzt man nach der Reaktion Methanol zu, so wird schnell - unter Verringerung des Molekulargewichts der Oligomeren - Benzoesäure freigesetzt (siehe Abb. 30 (j)). Bei der Polymerisation in Gegenwart von Wasser wird dieser Effekt noch stärker (siehe Abb.30 (i)) und das N-Vinyl-N-methyl-acetamid wird durch die wäßrige Benzoesäure bereits

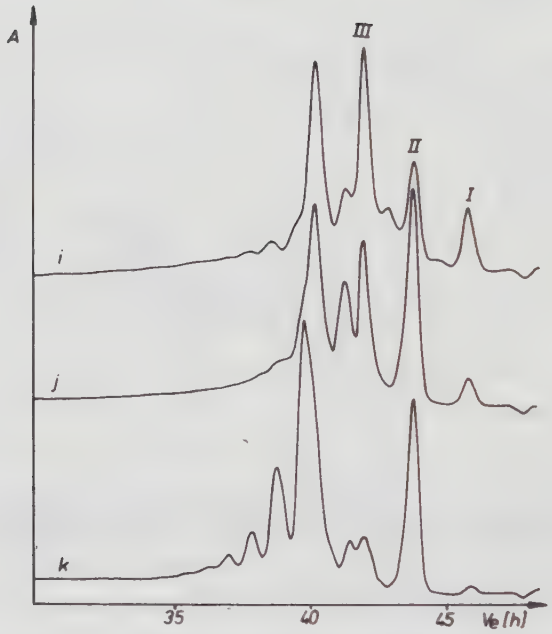


Abb.30:

GPC-Chromatogramme von Oligo-N-vinyl-N-methyl-acetamiden hergestellt mit 1 Mol-% Dibenzoylperoxid als Initiator. Auftrennung an Merckogel OR 6000 in THF.

Reaktionsführung: i = 0,5 h 70°C in Gegenwart von Wasser (Ansatz 337)
j = 1 h 70°C (Ansatz 332), nachträglich Methanol zugesetzt
k = 1 h 70°C (Ansatz 333)

I = N-Methyl-acetamid
II = N-Vinyl-N-methyl-acetamid
III = Benzoesäure

zum N-Methyl-acetamid hydrolysiert [18]. Das Reaktionsprodukt, das nach 40,3 Stunden eluiert wird, zeigt auch hier wieder besondere Stabilität.

Wie aus diesen Ergebnissen zu ersehen ist, werden die titrierbaren Carboxylgruppen, soweit sie nicht schon als Benzoesäure vorliegen, erst während der Titration freigesetzt. Es sind nach Abreaktion des Dibenzoylperoxids offensichtlich zwei unterschiedlich fest gebundene Oxybenzoylgruppen in den Oligomeren enthalten.

Versuche, die niederen Polymerisationsgrade von der Reaktionsmischung destillativ zu trennen, schlugen fehl. Es kommt bei ca. 100°C im Ölpumpenvakuum bereits zu einer stärkeren Abspaltung von Benzoesäure und N-Methyl-acetamid aus den Oligomeren.

Bei einem anderen Trennversuch wurde festgestellt, daß die freie Benzoesäure sich bequem entfernen läßt, wenn man die in Methanol gelöste Reaktionsmischung über einen Anionenaustauscher gibt (Amberlite IRA 400 / OH^- ; Serva-Feinchemikalien, Heidelberg). Anschließend wurde die Lösung bei 25°C im Ölpumpenvakuum eingeengt und in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Durch mehrmaliges Ausschütteln in Wasser, Trocknen der Tetrachlorkohlenstoffphase mit Natriumsulfat und Einengen bei 25°C im Ölpumpenvakuum erhält man die beiden Reaktionsprodukte, die bei der gelchromatographischen Trennung mit 40,3 und 41,5 Stunden eluiert werden. Löst man die so erhaltene Mischung in Diäthyläther und schüttelt erneut mit Wasser aus, so bleibt das höhermolekulare Produkt in der Ätherphase, während das bei 41,5 Stunden eluierte in die wäßrige Phase geht. Der Reinheitsgrad der so getrennten Substanzen ist jedoch für eine Analyse der Komponenten nicht ausreichend.

Ein besseres und bequemeres Reinigungsverfahren bietet die präparative Säulenchromatographie. Hierfür wurde ein Reaktionsgemisch (Ansatz 338 analog Ansatz 323, Tab.14) hergestellt und das eingeengte Produkt (ca. 5 g) in 3 ml Aceton auf eine Labor-Fertigsäule (Li Chroprep Si 60 (63 - 125 µm), Länge 440 mm, Durchmesser 37 mm; Merck, Darmstadt) gegeben. Als Elutionsmittel diente Aceton. Im Eluat konnten zwei Proben aufgefangen werden, wobei es sich bei der ersten um das mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid und Benzoesäure verunreinigte Produkt handelt, dem bei der Gelchromatographie die Elutionszeit von 40,3 Stunden zuzuschreiben ist (siehe Abb. 26, 27 und 30). Der zweiten Probe ist bei der Gelchromatographie die Elutionszeit von 41,5 Stunden zuzuordnen (siehe Abb. 26, 27 und 30). Das ^{1}H-NMR-Spektrum sowie das IR-Spektrum der zuletzt genannten Probe ist in den Abbildungen 31 und 32 wiedergegeben.

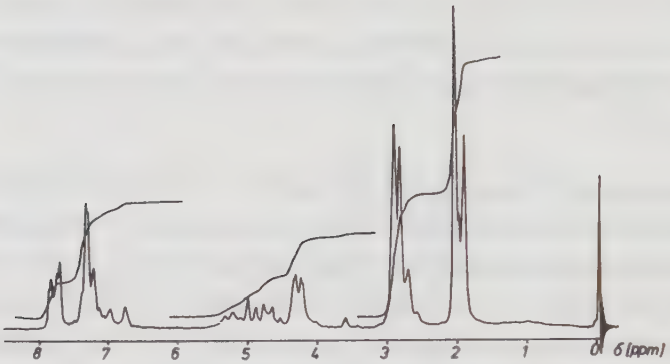


Abb.31:

^{1}H-NMR-Spektrum eines Oligomeren von mit Dibenzoylperoxid initiiertem N-Vinyl-N-methyl-acetamid aufgenommen in Tetrachlorkohlenstoff.
(Elutionszeit bei der GPC : 41,5 Stunden (siehe Abb.26,27 und 30))

Die erste Probe wurde noch einmal über die gleiche Säule gegeben, jedoch mit 2 % Methanol enthaltendem Tetrachlorkohlenstoff als Elutionsmittel. Das ^{1}H-NMR- und IR-Spektrum, der nun im Eluat wesentlich sauberer erhaltenen Probe, zeigen die Abbildungen 33 und 34. Beide Substanzen liegen nach der säulenchromatographischen Auftrennung als klare bis schwach gelbliche, viskose Flüssigkeiten vor. Sie verfärben sich bei 23°C und Lichteinwirkung in einigen Tagen über rotbraun bis rotschwarz.

Aus den Integralen des ^{1}H-NMR-Spektrums in Abbildung 31 könnte man auf eine Zusammensetzung des Oligomeren aus einer Oxybenzoylgruppierung und zwei N-Vinyl-N-methyl-acetamidbausteinen schließen. Jedoch ist dieser Schluß nicht mit den Intensitäten der Carbonylbanden des IR-Spektrums (Abb.32; vgl. auch Abb. 34) in Einklang zu bringen, so daß angenommen werden muß, daß die Substanz noch Verunreinigungen enthält. Deshalb wurde versucht, sie dünnschichtchromatographisch zu reinigen. Es wurde jedoch in den verschiedensten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen keine Trennung erzielt.

Berücksichtigt man die gelchromatographischen Elutionszeiten, die ^{1}H-NMR- und IR-Spektren (siehe Abb. 32,33 und 34), so scheint der Aufbau dieses Oligomeren aus einer Oxybenzoylgruppierung und einem N-Vinyl-N-methyl-acetamidbaustein wahrscheinlicher. Demnach wäre das Signal bei 2 ppm den Methylprotonen in

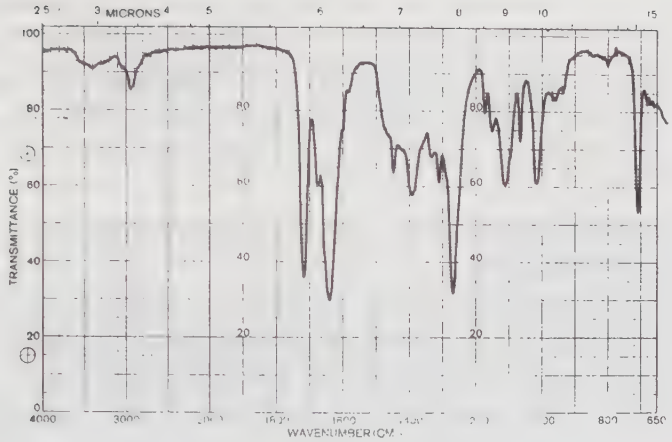


Abb.32:

IR-Spektrum eines Oligomeren von mit Dibenzoylperoxid initiiertem N-Vinyl-N-methyl-acetamid. Die gelchromatographische Elutionszeit dieser Probe beträgt 41,5 Stunden (siehe Abb. 26,27 und 30).
(IR-Gerät : PE Modell 153, Film auf NaCl , "slow")

Nachbarschaft zur Carbonylgruppe und das bei 2,9 ppm der Methylgruppe am Stickstoff des N-Vinyl-N-methyl-acetamidbausteins zuzuordnen. Die Protonen der Oxybenzoylgruppe liegen zwischen 7 und 8 ppm, während die Protonen der ehemaligen Vinylgruppe zwischen 4 und 7 ppm zu suchen sind.
Abbildung 32 zeigt das IR-Spektrum des Oligomeren, das bei der GPC nach 41,5 Stunden eluiert wird. Oberhalb 3000 cm^{-1} sind aromatische und unterhalb aliphatische C-H-Schwingungen neben der C-H-Deformationsschwingung bei 710 cm^{-1} für einen monosubstituierten Aromaten zu sehen. Die Extinktion der Estercarbonylbande bei 1720 cm^{-1} zur Amidbande bei 1640 cm^{-1} verhält sich wie 0,84 : 1 .
Verglichen mit dem Verhältnis der entsprechenden Banden aus Abbildung 34 folgt für diese Substanz die Zusammensetzung aus einer Oxybenzoylgruppe und einem N-Vinyl-N-methyl-acetamidbaustein.
Die CHN-Analyse dieser noch verunreinigten Verbindung bestätigt, verglichen mit einem angenommenen Addukt *) aus N-Vinyl-N-methyl-acetamid und Benzoesäure,

*) $C_{12}H_{15}NO_3$ (221,26 $g \cdot mol^{-1}$)

ber.	C 65,14 %	H 6,83 %	N 6,33 %
gef.	C 62,93 %	H 6,34 %	N 7,27 %

den Aufbau aus einer Oxybenzoylgruppe und einem N-Vinyl-N-methyl-acetamidbaustein.
Das Massenspektrum dieser Verbindung zeigt keinen Molpeak sondern nur das Benzoylbruchstück mit der Masse 105 als schwerstes Fragment neben anderen, vom N-Vinyl-N-methyl-acetamidbaustein stammenden Fragmenten.

Die bisher vorliegenden Analysendaten lassen keinen sicheren Rückschluß auf die Struktur dieser Verbindung zu.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Oligomeren in Abbildung 33 zeigt neben einigen Verunreinigungen, die sich auch hier nicht weiter abtrennen ließen, bei 2,1 ppm das Signal der Methylprotonen der Acetylgruppe des N-Vinyl-N-methyl-acetamidbausteins. Bei 2,8 ppm liegt das Singulett der Methylprotonen der an den Stickstoff gebundenen Methylgruppe und zwischen 7 und 8 ppm sind die aromatischen Protonen zu finden. Durch Entkopplungsversuche wurde festgestellt, daß das zwei Protonen entsprechende Duplett bei 4,4 ppm mit dem Triplett bei 6,7 ppm, das einem Proton entspricht, koppelt.

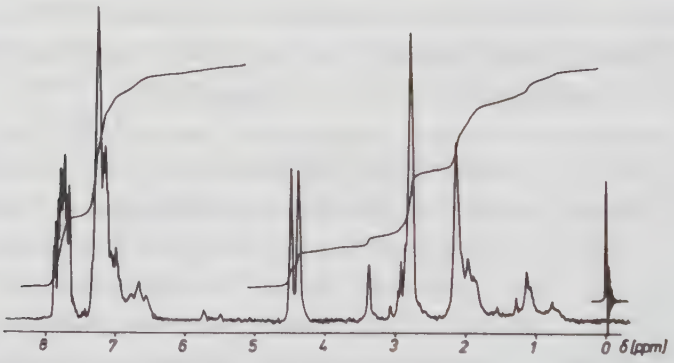


Abb.33:
^{1}H-NMR-Spektrum eines Oligomeren von mit Dibenzoylperoxid initiiertem N-Vinyl-N-methyl-acetamid aufgenommen in Tetrachlorkohlenstoff.
(Elutionszeit bei der GPC : 40,3 Stunden (siehe Abb. 26,27 und 30))

Aus der Lage der Resonanzsignale, den dazugehörigen Integralen und der Kenntnis der Ausgangskomponenten kann man dieser Verbindung die Strukturformel des Polymerisationsgrades Eins mit zwei Oxybenzoylendgruppen zuordnen.

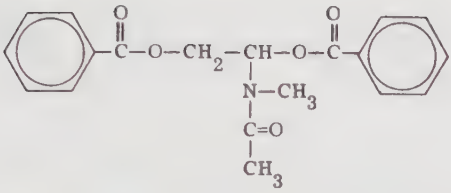


Abbildung 34 zeigt das IR-Spektrum des Oligomeren mit dem Polymerisationsgrad Eins. Oberhalb 3000 cm^{-1} sind aromatische und unterhalb aliphatische C-H-Valenzschwingungen zu sehen. Bei 1600 cm^{-1} liegt die Ringdeformations- und bei 705 cm^{-1} die C-H-Deformationsschwingungsbande für die monosubstituierten Aromaten. Die Extinktion der Estercarbonylbande bei 1720 cm^{-1} zur Amidbande bei 1670 cm^{-1} verhält sich wie 1,68 : 1. Da der Extinktionskoeffizient der Amidbande etwas größer ist als der der Carbonylabsorption, folgt für das Oligomere in Übereinstimmung mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb.33) die Zusammensetzung aus zwei Oxybenzoylgruppen und einem N-Vinyl-N-methyl-acetamidbaustein. Das Massenspektrum (Abb.35) dieser Verbindung zeigt keinen Molpeak bei der Masse 341. Der 100 %-Peak ist das Benzoylbruchstück mit der Masse 105.

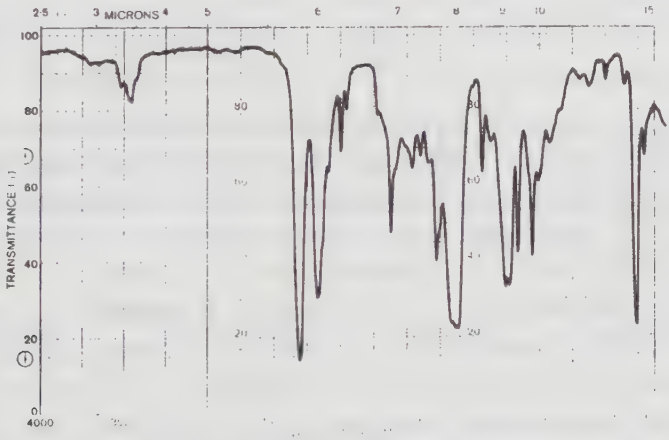


Abb.34:
IR-Spektrum eines Oligomeren von mit Dibenzoylperoxid initiiertem N-Vinyl-N-methyl-acetamid. Die gelchromatographische Elutionszeit dieser Probe beträgt 40,3 Stunden (siehe Abb. 26,27 und 30).
(IR-Gerät: PE Modell 153, Film auf NaCl, "slow")

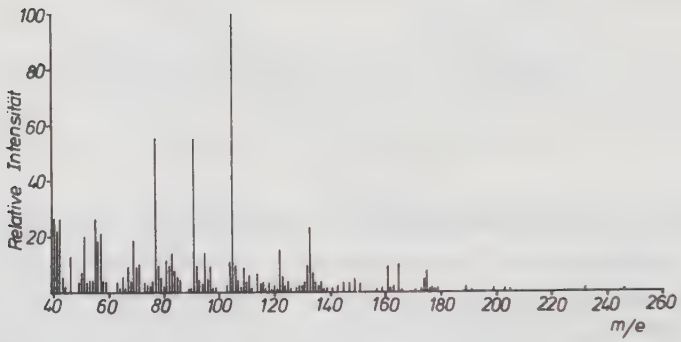


Abb.35:

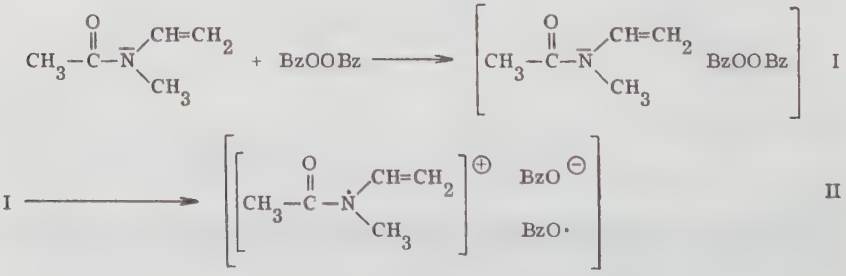
Massenspektrum eines Oligomeren von mit Dibenzoylperoxid initiiertem N-Vinyl-N-methyl-acetamid. Die gelchromatographische Elutionszeit dieser Probe beträgt 40,3 Stunden (siehe Abb. 26, 27 und 30).

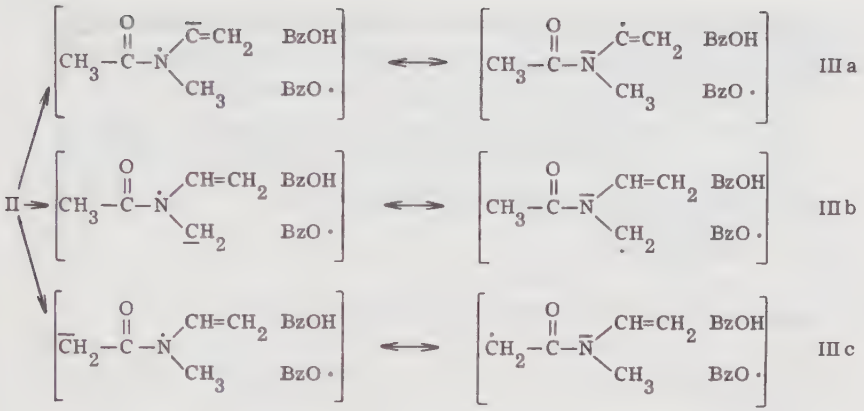
Die am häufigsten vorkommenden Fragmente sind Aromatenbruchstücke (Masse: 77, 51, 40) und Benzoesäureesterbruchstücke (Masse: 123, 122).

Die CHN-Analyse stimmt, trotz der geringen Reinheit dieser Verbindung, sehr gut mit der Theorie überein.

$C_{19}H_{19}NO_5$ (341,37 g·mol^{-1})	ber.	C 66,85 %	H 5,61 %	N 4,10 %
	gef.	C 66,81 %	H 5,72 %	N 4,17 %

Ein möglicher Mechanismus für diese Reaktion wäre eine Redoxreaktion des Initiators mit dem Monomeren, die zu dem schnellen Zerfall führt, ähnlich dem Hornerschen Mechanismus für den induzierten Zerfall von Dibenzoylperoxid in Gegenwart tert.-Amine [25].





Bz = Benzoylgruppe

Hiernach würde sich aus dem Monomeren und dem Initiator der Primärverband I bilden, der dann unter Übertragung eines Elektrons vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs auf das Dibenzoylperoxid zum Verband II reagiert. Im nächsten Schritt findet die Übertragung eines Protons vom Kationradikal des Monomeren auf das Benzoatanion unter Bildung von Benzoesäure statt (siehe IIIa-c). Deshalb sollte nach Abreaktion des Dibenzoylperoxids Benzoesäure vorliegen. Beobachtet wird jedoch, daß erst nach Verbrauch des Peroxids eine langsame Abspaltung von Benzoesäure aus den Oligomeren stattfindet.

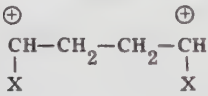
Eine starke Kettenübertragungsaktivität der wachsenden Radikale mit dem Initiator [26] oder ein charge-transfer Mechanismus [20] sind weitere Mechanismen, die in der Literatur für ähnliche Systeme vorgeschlagen wurden.

Bevington et al. haben kürzlich einen Mechanismus zur Polymerisation von Vinylcarbazol mit Dibenzoylperoxid vorgeschlagen [27]. Das Hauptprodukt bei dieser Polymerisation besitzt ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht mit zwei Initiatorfragmenten pro Polymermolekül. Das Verhältnis der Oxybenzoyl- zu den Phenylendgruppen ist dabei sehr hoch. Der andere hochmolekulare Anteil (5 %) des Polymerisats enthält im Mittel nur 1,1 Initiatorfragmente pro Molekül, wobei das Verhältnis der Oxybenzoyl- zu den Phenylendgruppen merklich geringer ist als im Hauptprodukt. Es wird angenommen, daß das niedermolekulare Hauptprodukt durch kationische und der geringere Anteil an Polymeren durch radikalische

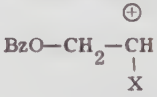
Polymerisation entsteht. Für diese Polymerisation haben Bevington et al. folgenden Reaktionsablauf vorgeschlagen:

X = Carbazolgruppe
Bz = Benzoylgruppe

Die Kombination der Radikale führt zu den Kationen IV und V.



IV



V

Diese Kationen können Monomeres anlagern, werden aber nach wenigen Anlagerungsschritten durch Reaktion mit Benzoatanionen abgefangen. Daneben kann eine radikalische Polymerisation mit Oxybenzoylradikalen, daraus gebildeten Phenylradikalen und Radikalen, gebildet aus einem Benzoatanion und einem Radikalkation des Monomeren, ablaufen. Der Abbruch der wachsenden Polymerradikale erfolgt hauptsächlich durch Disproportionierung, wie aus dem geringeren Anteil der Initiatorfragmente des hochmolekularen Produktanteils geschlossen werden kann.

Die ähnliche Produktzusammensetzung bei der Reaktion von N-Vinyl-N-methylacetamid mit Dibenzoylperoxid und das Ausbleiben einer Kohlendioxidabspaltung sprechen für einen analogen Mechanismus einer überwiegend nicht radikalisch verlaufenden Polymerisation. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion bleibt jedoch ungeklärt.

Aus den Ergebnissen zur Polymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit Dibenzoylperoxid können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1) Das Dibenzoylperoxid reagiert extrem schnell mit dem Monomeren zu Oligomeren mit Molekulargewichten größer als das des Polymerisationsgrades Eins mit zwei Oxybenzoylendgruppen. Es entsteht dabei ein geringer Anteil eines hochmolekularen Produkts.

2) Bei weiterem Erwärmen findet eine langsame Abspaltung von Benzoesäure unter Verringerung des Molekulargewichts statt. Der Polymerisationsgrad Eins mit zwei Oxybenzoylendgruppen zeigt hierbei besondere Stabilität.

3) Es findet bei der Reaktion keine Kohlendioxidabspaltung statt.

4) Nach Abreaktion des Dibenzoylperoxids sind 50 % der Carboxylgruppen titrierbar.

9. Experimenteller Teil

9.1 Reinigung der verwendeten Reagenzien

Die verwendeten Mono- und Divinylverbindungen wurden durch Destillation unter Stickstoff mit einer Vakuummantelkolonne gereinigt. Destilliert wurde im Vakuum zwischen 0,04 und 16 Torr je nach Siedepunkt der Vinylverbindung. Die Lagerung der Monomeren erfolgte im Kühlschrank.

N-Vinyl-N-methyl-acetamid wurde von der Firma Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M. zur Verfügung gestellt. Die Destillation erfolgte über eine 50 cm lange, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne. Dabei ging die Hauptfraktion bei 16 Torr zwischen 50,5 und 51°C über. Gereinigtes N-Vinyl-N-methyl-acetamid ist auch nach wochenlangem Aufbewahren im Kühlschrank bei -15°C nicht in nennenswertem Umfang polymerisiert.

Divinyladipat wurde ebenfalls zur Reinigung über eine 50 cm lange, Raschig-Ringe enthaltende Kolonne destilliert. Bei der Destillation enthielt der Sumpf etwas Phenothiazin als Inhibitor. Divinyladipat geht bei 0,3 Torr und 63°C über. Bei der Destillation ist ein möglichst großer Vorlauf abzunehmen, da das Divinyladipat meistens Verunreinigungen enthält, die nur sehr schwer destillativ abzutrennen sind.

Diglykolsäuredivinylester wurde über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne bei 0,04 Torr und 60°C destilliert.

Azoisobutyronitril wurde durch Umkristallisieren gereinigt. Zur Rekristallisation wurden 5 g Azoisobutyronitril in 30 ml Chloroform gelöst, filtriert und dem Filtrat 170 ml Methanol zugesetzt. Die über Nacht im Gefrierschrank ausfallenden Kristalle wurden abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Dibenzoylperoxid wurde ebenfalls durch Umkristallisieren gereinigt. Hierzu wurden 20 g Dibenzoylperoxid (Wassergehalt 20 %) in 80 g Chloroform gelöst, das Wasser abgetrennt und die Lösung über 20 g Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wurde die Lösung filtriert und in 600 ml Methanol gegeben. Die über Nacht im Gefrierschrank ausfallenden Kristalle wurden abgesaugt und im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Bei allen anderen, hier nicht aufgeführten Reagenzien, erübrigte sich eine Reinigung,

da die im Handel erhältlichen Reinheitsgrade ausreichend waren.

Diäthylperoxodicarbonat :	wurde im Arbeitskreis synthetisiert
Polyvinylpyrrolidon :	Luviskol K 90 (BASF AG, Ludwigshafen)
Polyacrylamid :	FWMA 175 Solidokoll K (Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt /M.)
Maleinsäure-Octadecen-Copolymerisat :	PA-18 Polyanhydride Resin (Gulf Oil Chemicals Comp., Houston/Texas)
N-Lauroylsarkosin 35 % · Na-Salz :	(Serva-Feinchemikalien, Heidelberg)
Palmitylsorbitanpolyäthylenglykoläther :	Tween 40 (Serva-Feinchemikalien, Heidelberg)

9.2 Darstellung der Perlcopolymerisate und ihre Aufarbeitung

Die Perlcopolymerisationen wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen 1-Liter-Flanschkolben mit Vierhals-Flanschdeckel (Firma Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Mainz) durchgeführt (siehe Abb.36). Der verwendete Metallflügelrührer war in eine wassergekühlte Stahlschliffhülse mit Gaszufuhrstutzen eingeschraubt. Die Flügel des Metallrührers waren um 45° aus der Senkrechten herausgedreht, um eine bessere Durchwirbelung des Reaktionsgemisches zu erreichen. Über eine Kardankupplung war die Rührachse mit einem in der Drehzahl stufenlos regulierbaren Rührmotor verbunden (RZR3 Typ 50113, Heidolph, Kehlheim). Der Kolben wurde in einem Thermostaten mit Wasser als Temperiermedium beheizt.

Für die Perlcopolymerisationen wurden im Reaktionsgefäß in dem destillierten Wasser der Außenphase unter Rühren das Schutzkolloid und anschließend der Salzzusatz, zur Unterdrückung der Wasserlöslichkeit des N-Vinyl-N-methylacetamids, gelöst. Danach wurde die Rührgeschwindigkeit eingestellt und unter gleichzeitigem Überleiten von Stickstoff die Salzlösung auf 40°C temperiert. Nachdem eine Reaktionstemperatur von 40°C erreicht war, wurde die vorher durch Evakuieren entgaste Monomerphase zu der klaren Lösung in das Reaktionsgefäß

gegeben. Die Monomerphase bestand aus N-Vinyl-N-methyl-acetamid, Divinylverbindung, Azoisobutyronitril und der Inertkomponente. Bei den Ansätzen mit Emulgatorzusatz enthielt die Monomerphase noch zusätzlich die nichtionischen Emulgatoren, während die ionischen Emulgatoren der Außenphase zugesetzt wurden. Bei diesen Ansätzen mit Emulgatorzusatz enthielt die Außenphase Polyacryl-

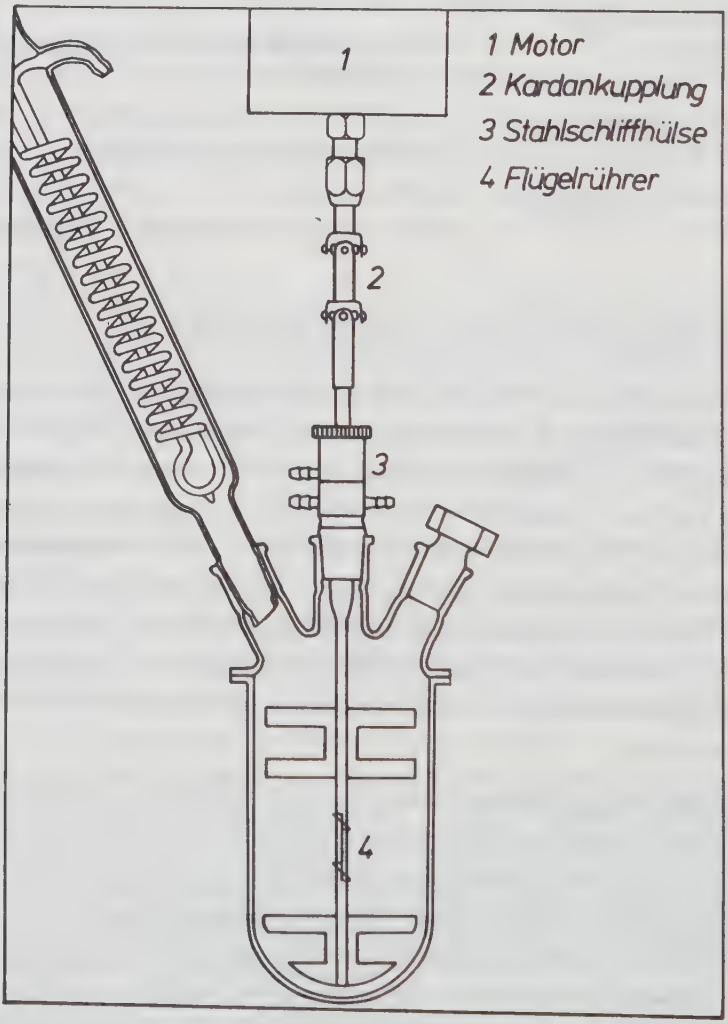


Abb.36: Apparatur zur Durchführung der Perlcopolymerisationen

amid als Schutzkolloid. Beendet wurde die Polymerisation jeweils durch Eingießen des Reaktionsgutes in 2,5 l Wasser.
Die genauen Zusammensetzungen der Ansätze sind aus Tabelle 16 ersichtlich.
Über die bei der Herstellung der Perlcopolymerisate angewendeten Temperaturprogramme informiert die Tabelle 15.

Tabelle 15:
Aufstellung der für die Perlcopolymerisationen verwendeten Temperaturprogramme.

A : Die Reaktionstemperatur wurde von 40°C ausgehend alle 15 Minuten um 5°C erhöht, bis 70°C erreicht waren. Nach 5,5 Stunden bei 70°C wurde die Reaktion beendet.

A^+ : Es wurde, wie unter A beschrieben, verfahren, jedoch wurde die Reaktionszeit um weitere 11 Stunden bei 70°C verlängert.

A^{++} : Es wurde, wie unter A beschrieben, verfahren, jedoch wurde nach Ablauf der Reaktionszeit nochmals 0,5 g Azoisobutyronitril zugesetzt und die Reaktionszeit um weitere 13 Stunden bei 70°C verlängert.

B : In diesem Fall wurde die Außenphase auf 70°C thermostatisiert und dann erst die Monomerphase zugesetzt. Nach 7-stündiger Reaktionszeit bei 70°C wurde die Reaktion beendet.

C : Die Reaktionstemperatur wurde 4 Stunden bei 40°C gehalten und anschließend in 1,5 Stunden auf 90°C erhöht. Bei dieser Temperatur wurde noch 1,5 Stunden weiter polymerisiert und dann die Reaktion beendet.

C^+ : Die Reaktionstemperatur wurde 16 Stunden bei 40°C gehalten und dann in 1,25 Stunden auf 85°C gebracht. Anschließend wurde die Reaktion beendet.

C^{++} : Es wurde 4 Stunden bei 40°C polymerisiert, dann in einer Stunde auf 60°C und in einer weiteren Stunde auf 70°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde eine Stunde beibehalten und anschließend in 0,5 Stunden auf 90°C erhöht. Es wurde noch 1,5 Stunden bei 90°C weitergerührt, bevor die Reaktion beendet wurde.

D : In diesen Fällen wurde die Außenphase auf 50°C thermostatisiert und dann erst die Monomerphase zugegeben. Nach 4-stündiger Reaktionszeit bei 50°C wurde die Temperatur in einer Stunde auf 90°C erhöht. Nachdem weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur polymerisiert worden war, wurde die Polymerisation beendet.

D^+ : Es wurde, wie unter D beschrieben, verfahren, jedoch wurde nach 4-stündiger Reaktionszeit bei 50°C die Reaktionstemperatur in einer Stunde nur auf 65°C erhöht. In jeweils 2 weiteren Stunden wurde dann die Temperatur auf 75°C und 90°C gebracht. Anschließend wurde die Reaktion beendet.

D^{++} : Es wurde, wie unter D beschrieben, verfahren, jedoch wurde nach 4-stündiger Reaktionszeit bei 50°C die Reaktionstemperatur in einer Stunde auf 75°C erhöht. Anschließend wurde in 3 Stunden auf 90°C aufgeheizt und die Reaktion beendet.

Die weitere Aufarbeitung der Perlcopolymerisate erfolgte durch zweimaliges Waschen mit Methanol, um die restlichen Anteile der Inertkomponente aus den Polymerisaten zu entfernen. Anschließend wurde mehrmals mit viel Wasser gewaschen, bis die nach der Sedimentation über den Perlen stehende Flüssigkeit klar blieb. Das Gel enthält dann kein feindisperses Material mehr, das bei der Chromatographie die Säulen verstopfen könnte.
Bei den Ansätzen, bei denen die Inertkomponente iso-Octan enthielt, wurde das Methanol gegen Aceton ausgetauscht. Nach dem Waschen mit Wasser wurden die Perlen abgesaugt, noch einmal mit Aceton gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 100°C getrocknet. Auf diese Weise ist man sicher, daß die Gele kein iso-Octan mehr enthalten, was zu falschen Ergebnissen bei der Chromatographie mit Wasser als Elutionsmittel führen könnte.

Falls erforderlich, wurden von den Perlcopolymerisaten durch Naßsieben in Wasser mittels eines sehr langsam laufenden Trommelsiebes Perlen kleiner 34 µ vor den gelchromatographischen Untersuchungen abgetrennt.

9.2.1 Zusammenstellung der Perlcopolymerisate

In der folgenden Tabelle sind die Perlcopolymerisationsansätze nach steigenden Ansatznummern zusammengestellt.

Tabelle 16:
Zusammenstellung der Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamidgele mit ihren Eigenschaften und den Versuchsbedingungen. Die Initiatorkonzentration (Azoisobutyronitril) betrug bei allen Ansätzen 0,18 Mol-% bezogen auf mol Doppelbindungen.
Das Wasser der Außenphase und die Monomerphase (Monovinylverbindung; Vernetzer; Inertkomponente) addieren sich jeweils zu 900 g .

Spalte (1) : Nr. des Ansatzes
Spalte (2) : Divinyladipatanteil in g (Monomermischung 100 g)
Spalte (3) : Inertkomponente in g

- Amy = n-Amylalkohol
- Pro = n-Propanol
- Ace = Acetonitril
- Oct = i-Octan
- But = t-Butanol
- Äth = Äthylenglykolmonoäthyläther

Spalte (4) : Schutzkolloid 0,47 Gew.-% bezogen auf Wasser

- PVP = Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K 90)
- PAA = Polyacrylamid (FWMA 175 Solidokoll K)
- MOC = Maleinsäureanhydrid-Octadecen-Copolymerisat (PA-18) hydrolysiert mit NaOH

Spalte (5) : Salzzusatz

- Na = Natriumchlorid 41 Gew.-% bezogen auf Wasser
- Mg = Magnesiumsulfat-heptahydrat 30 Gew.-% bezogen auf Wasser

Spalte (6) : Rührgeschwindigkeit in U/min
Spalte (7) : Temperaturprogramm (siehe Tab.15)
Spalte (8) : Ausbeute in %
Spalte (9) : spezifisches Schüttvolumen V_{Sch} (ml/g)
Spalte (10) : spezifisches Gelbettvolumen V_G (ml/g) in Wasser
Spalte (11) : Ausschlußmolekulargewicht in Wasser
Spalte (12) : Aussehen der Polymerpartikel gequollen in Wasser

- K = klar, durchsichtig
- T = trüb, durchscheinend
- W = weiß, undurchsichtig

Spalte (13) : Form des überwiegenden Anteils der Polymerpartikel gequollen in Wasser

- P = Perlen (kugelförmig)
- A = Perlenagglomerate
- U = Klumpen (unregelmäßig geformt)
- H = haarige Oberfläche

Spalte (14) : Durchmesser der Perlen gequollen in Wasser (µ)
Spalte (15) : Bemerkungen

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
200	20	Amy 65	PVP	Na	300	A		2,2	5,3	3500	K-T	P	80-290	
201	20	Amy 100	PVP	Na	400	A		2,1	5,1	3500	K	P	50-330	
202	20	Amy 150	PVP	Na	500	A		2,0	7,3	7500	K	P	90-300	
205	20	Amy 200	PVP	Na	250	A^+		2,1	28,7	10000	K	U	40-100	sehr weich
206	25	Amy 150	PVP	Na	300	A		2,2	11,6	10000	K	A	50-130	
207	30	Amy 150	PVP	Na	300	A		3,2	14,2	6700	K	A	50-150	V_{GNaCl} = 10,5 ml/g (gesätt. NaCl-Lsg.)
208	35	Amy 150	PVP	Na	300	A		1,6	5,7	4500	K	U	—	
209	25	Amy 200	PVP	Na	300	A		2,0	15,7	10000	K	A	60-150	
210	10	Amy 150	PVP	Na	300	A		—	49,0	—	K	P	30-250	sehr weich
211	10	Amy 65	PVP	Na	300	A		—	13,0	6000	K-T	P	25-250	
212	15	Amy 100	PVP	Na	300	A		2,0	7,7	3400	K	P	30-300	
213	25	Pro 200	PVP	Na	300	A		1,8	5,9	3000	K	U	70-250	
214	2	— —	PVP	Na	300	A		3,1	37,0	—	K-T	P	25-250	schneeflocken-artige lockere Polymerpartikel
223	25	Pro 200	PVP	Na	300	B		1,8	6,8	3000	K	U	—	
225	25	Ace 150	PVP	Mg	300	A		1,9	7,0	4000	K	U	—	PVP fällt aus
227	25	Amy 80 Oct 120	PVP	Na	300	A		2,1	33,1	20000	T	PH	30-275	Hohlperlen PVP fällt aus
228	25	Amy 115 Oct 85	PVP	Na	300	A		1,6	14,9	2000000	T-W	P	30-275	PVP fällt aus

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
229	25	Amy 95 Oct 105	PVP	Na	300	A		2,0	47,8	16000	T	PH	25-250	Hohlperlen
230	25	Amy 65 Oct 135	PVP	Na	300	A		3,4	9,6	—	T-W	UH	—	PVP fällt aus
232	25	Amy 105 Oct 95	PVP	Na	300	A		1,8	54,3	200000	T	PH	10-325	Hohlperlen
233	25	Amy 125 Oct 75	PVP	Na	300	A		1,6	10,0	50000	K	P	30-275	
234	40[1)]	Amy 200	PVP	Na	300	A		—	—	—	K	U	—	sehr weich
236	30[1)]	Amy 150	PVP	Na	300	A^{++}		—	—	—	K	U	—	geringe Ausbeute
240	30	Ace 200	PVP	Na	300	A		1,7	7,6	10000	K	A	25-250	
241	40	Ace 200	PVP	Na	300	A		1,4	5,3	5000	K	A	10-425	
242	25	Ace 200	PVP	Na	300	A		1,7	10,8	10000	K	A		
243	25	Amy 150	MOC	Mg	300	A		2,2	14,5	10000	K	A	20-150	MOC fällt aus
245	25	Äth 150	PVP	Na	300	A	52	1,8	3,2	700	K	P	20-150	
249	25	Amy 150	PAA	Mg	300	A		1,9	14,7	~ 10000	K	AH	25-250	
250	25	Amy 200	PAA	Mg	300	A		1,6	12,1	10000	K	UH	125-375	
251	25	Amy 200	PAA[2)]	Mg	300	A		1,5	7,8	—	K	U	—	
252	25	Pro 200	PAA	Mg	300	A		1,6	8,8	4000	K	A	—	
254	25	Pro 200	PAA	Mg[3)]	300	A		1,8	8,4	3500	K	A	20-500	
255	25	Ace 200	PAA	Mg[3)]	300	A		2,0	22,1	20000	K	PH	25-150	M_{lim} Dextrane 35000 V_o = 46 ml

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
256	25	But 200	PAA	Mg [3)]	300	A		1,9	10,4	10000	K	A	40-300	
257	30	Ace 200	PAA	Mg [3)]	300	A		1,9	13,8	10000	K	A	12-500	
260	40	Ace 200	PAA	Mg	300	A		< 2,0	6,1	4000	K	A	10-275	
261	25	Amy 115 Oct 85	PAA	Mg	300	A	74	3,5	24,2	—	W	UH	25-300	
267	25	Amy 135 Oct 65	PAA	Mg	300	A	63	2,8	31,9	10000	T-W	PH	25-375	Hohlperlen
268	25	Amy 155 Oct 45	PAA	Mg	300	A	46	2,0	48,4	—	T	PH	30-325	Hohlperlen
269	25	Amy 115 Oct 85	PAA	Na	300	A	64	1,8	4,0	3000	T	P	80-250	
270	25	Amy 95 Oct 105	PAA	Na	300	A	72	3,3	9,9	250000	W	P	60-250	
282	25	Amy 105 Oct 95	PAA	Na	300	A	78	1,7	10,0	50000	W-T	P	12-250	
288	25	Amy 95 Oct 105	PAA	Na	300	C	87	1,8	8,0	10000	T	P	20-400	
289	25	Amy 60 Oct 140	PAA	Na	300	C	78	4,4	8,9	110000	W	P	25-200	
290	25	Amy 60 Oct 140	PAA	Na	300	C^{+}	70	4,4	8,0	10000	W	P	35-200	
292	25	Amy 50 Oct 150	PAA	Na	300	C	84	4,5	8,0	500000	W	P	10-125	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
293	25	Amy 40 Oct 160	PAA	Na	300	C	86	4,7	8,5	40000	W	P	50-500	
298	25	Amy 30 Oct 170	PAA	Na	300	C	80	4,9	9,7	20000	W	P	50-500	
299	25	Amy 20 Oct 180	PAA	Na	300	C	89	5,0	8,9	20000	W	P	30-375	
300	25	Oct 200	PAA	Na	300	C	90	5,2	8,0	40000	W	P	30-300	
301	30	Amy 50 Oct 150	PAA	Na	300	C	90	3,8	6,1	7000	W	P	30-275	
302	30	Amy 60 Oct 140	PAA	Na	300	C	93	1,7	5,5	2000	K+T+W	P	25-275	
303	30	Amy 40 Oct 160	PAA	Na	300	C	88	5,0	8,7	3800000	W	P	75-300	
304	30	Amy 30 Oct 170	PAA	Na	300	C	91	4,7	7,5	110000	W	P	50-500	
305	30	Amy 45 Oct 155	PAA	Na	300	C	89	5,0	8,6	10000	W	P	30-500	
306	30	Amy 40 Oct 160	PAA	Na	1000	C	84	4,7	7,1	7000	W	U	10-125	
307	30	Amy 40 Oct 160	PAA	Na	600	C	81	5,0	9,2	10000	W	P	10-175	
310	25	Pro 50 Oct 150	PAA	Na	300	C^{++}	83	3,4	7,0	10000	W	P	50-275	
318	25	Oct 200	PAA	Na	300	C		—	—	—	K	P	< 10	Außenphase enthielt 5 g Dodecylnatriumsulfat; fällt aus bei Zusatz von NaCl

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
319	25	Oct 200	PAA	Na	300	D	78	5,6	9,5	~ 1000000	W	P	25-150	Innenphase enthielt 1 g Cetylalkohol
328	25	Oct 200	PAA	Na	300	C		—	—	—	K	P	< 10	Außenphase enthielt 1 g Dodecylnatriumsulfat; fällt aus bei Zusatz von NaCl
329	25	Oct 200	PAA	Na	300	D		—	—	—	K	P	< 10	Außenphase enthielt 1 g N-Lauroylsarkosin 35%·Na-Salz
330	25	Oct 200	PAA	Na	300	D^{+}	27	3,4	19,0	> 35000	W	P	75-175	Innenphase enthielt 1 g Palmitylsorbitanpolyäthylenglykoläther
331	25	Oct 120	PAA	Na	300	D^{++}	49	2,7	7,0	250000	W	A	20-125	Innenphase enthielt 1 g Palmitylsorbitanpolyäthylengykoläther
334	25	Oct 110 Pro 10	PAA	Na	300	D^{++}	73	3,8	7,9	—	W	U	30-150	Innenphase enthielt 1 g Palmitylsorbitanpolyäthylenglykoläther ca. 90% kugelige Klumpen, 2-3 mm Ø

1) Diglykolsäuredivinylester
2) 1,41 Gew.-% Polyacrylamid bezogen auf Wasser
3) 60 Gew.-% Magnesiumsulfat-heptahydrat bezogen auf Wasser

9.3 Aufbau der gelchromatographischen Apparatur

Abbildung 37 zeigt das Schema der gelchromatographischen Standardanordnung, die in dieser Arbeit verwendet wurde.

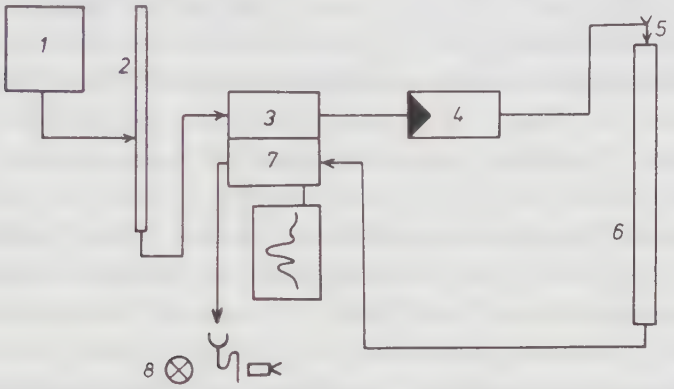


Abb.37:

Schematischer Aufbau der gelchromatographischen Apparatur.
1 Vorratsgefäß für das Elutionsmittel
2 Entgaser
3 Referenzzelle des Refraktometers
4 Pumpe
5 Einspritzvorrichtung
6 Gelchromatographische Säule
7 Meßzelle des Refraktometers
8 Volumenmessung

Aus dem Vorratsgefäß 1 fließt über einen Entgaser [a] 2 bidestilliertes Wasser durch die Referenzzelle des Differentialrefraktometers [b] 3 zur Pumpe [c] 4, an die auf der Druckseite ein Manometer angeschlossen ist. Von dort gelangt das Elutionsmittel über eine Einspritzvorrichtung [d] 5 zur Säule [e] 6. Die Konzentration der Proben im Eluat wird am Säulenausgang in der Meßzelle des Differentialrefraktometers 7 gemessen und auf einem Schreiber mit Randmarkierer registriert.

a) Heizpatrone mit Steigrohr, auf das ein Liebigkühler aufgesetzt war
b) Modell R 403, Waters Ass., Framingham, Mass. (USA)
c) Feindosierpumpe LDP 13A, Labotron Meßtechnik, Geretsried
d) Mehrwege-Ventil mit Probenschleife, Labotron Meßtechnik, Geretsried
e) Glasdruckrohr (1000 x 12 mm), Solidex (Frankreich)

Zur Bestimmung des Elutionsvolumens dient ein Heber, der dem Anzeigegerät nachgeschaltet ist. Jede Entleerung des Hebers wird durch die optische Abtastung 8 registriert und erscheint als Markierung auf dem Schreiberpapier.
Bei den Proteintrennungen wurde eine 0,05 m Tri-(hydroxymethyl)-aminomethan-HCl-Pufferlösung (pH 7,5) als Elutionsmittel verwendet. Sie enthielt einen Zusatz von Kaliumchlorid (0,1 m), um Austauschprozesse an eventuell gebildeten Carboxylgruppen zu vermeiden, und 0,02 % Natriumazid zur Verhinderung von Bakterienbefall. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur (23 ^{o}C) durchgeführt.
Der Entgaser 2 entfiel bei diesen Trennungen und als Anzeigeinstrument wurde ein UV-Gerät[a)] verwendet.
Die Fülltechnik der Säulen bestand in dieser Arbeit darin, daß das betreffende Gel in dem zu verwendenden Elutionsmittel gequollen wurde. Die so erhaltene Gelsuspension wurde in eine unten mit einer Fritte verschlossene und mit einem aufgeschraubten Füllstück versehene, wenig Elutionsmittel enthaltende Glassäule gegossen. Nach Anschließen der Pumpe wurde die Pumpgeschwindigkeit so erhöht, daß ein Druck von ca. 2 bar auf dem Gelbett lastete. Sobald die Gelbetthöhe konstant blieb (ca. 12 h), wurde das Füllstück mit dem restlichen Gel abgeschraubt, die Trennsäule verschlossen und wieder mit der Pumpe verbunden. Anschließend wurde die Elutionsgeschwindigkeit auf den gewünschten Wert eingestellt. Jedoch so, daß der Betriebsdruck der Säule unterhalb 1,5 bar blieb, da sonst die Gefahr besteht, daß das Gelbett erneut zusammenrutscht.
Selbstverständlich darf das Gelbett während dieses Füllvorganges und auch während des späteren Betriebes niemals trockenlaufen.

9.4 Probenvorbereitung für die Quellversuche an den Substanzcopolymerisaten

Vor der Durchführung der Quellversuche wurden die massiven Copolymerisatblöcke mit einer Mühle (Alpine Augsburg, Firma Loher & Söhne, Ruhstorf/Rott) vorzerkleinert und anschließend in einer Schlagmühle (Mikro-Feinmühle Culatti MFC, Firma Janke & Kunkel GmbH & CO. KG, IKA-Werk Staufen) zu einem Pulver zermahlen. Um einheitlichere Proben für die Quellversuche zu bekommen,wurde jeweils

a) UVICORD Typ 4701 A, 280 nm, LKB (Schweden)

eine Fraktion mit der Korngröße < 100 µ aus dem Malgut herausgesiebt. Diese Fraktionen wurden 5 Stunden bei 80°C im Ölpumpenvakuum getrocknet, um Restmonomeres und Wasser (die Copolymeren sind hygroskopisch) zu entfernen. Nach dem Trocknen wurde je 1 g in einen 100 ml Mischzylinder eingewogen und das spezifische Schüttvolumen V_{Sch} bestimmt. Anschließend wurden die Mischzylinder mit Wasser gefüllt, kurz aufgeschüttelt, und das Gel zur Sedimentation einige Tage stehengelassen. Nach beendeter Sedimenation wurden die spezifischen Gelbettvolumina V_G abgelesen.

Bei den Versuchen der Tabellen 11 und 13 wurden aus den vorzerkleinerten Copolymerisaten niedermolekulare Produkte und unvernetztes Polymeres durch Extraktion entfernt. Dabei wurde im Soxleth 20 Stunden mit Methanol und 3 Stunden mit Petroläther (Siedebereich 40-60°C) extrahiert.

9.5 Darstellung der Reaktionsprodukte von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit verschiedenen Perverbindungen

Als Perverbindungen wurden bei diesen Versuchen Di-tert.-butylperoxid, Cumylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Diäthylperoxodicarbonat und Dibenzoylperoxid eingesetzt.

Dabei wurden 10 g N-Vinyl-N-methyl-acetamid, versetzt mit jeweils 1 Mol-% Initiator, 3 Stunden bei 70°C und anschließend 28 Stunden bei 100°C in einem Reagenzglas unter Stickstoff polymerisiert.

9.6 Bestimmung der Caroxylgruppengehalte in verschiedenen Reaktionsgemischen des N-Vinyl-N-methyl-acetamids mit Dibenzoylperoxid

Zur Bestimmung der Carboxylgruppengehalte wurden Methanol/Wasser-Lösungen der Reaktionsmischungen hergestellt und mit 0,1 n wäßriger Natronlauge titriert. Die Verseifungen wurden durch Vorlage eines Überschusses an 1 n methanolischer Kalilauge bzw. 0,1 n wäßriger Natronlauge und durch Rücktitration mit 0,1 n wäßriger Salzsäure bestimmt. Die Titration erfolgte auf einem automatischen Titrierstand, wobei der Äquivalenzpunkt durch pH-Messung ermittelt wurde.

9.7 Darstellung von Divinyladipat

Divinyladipat *) wurde, analog zu verschiedenen Literaturvorschriften [28-30], durch Umesterung von Vinylacetat mit Adipinsäure hergestellt. Die Methoden unterscheiden sich nur in der Reaktionstemperatur und damit in der Reaktionsdauer. Bei 60°C werden nur Ausbeuten von ca. 30 % (bezogen auf Adipinsäure) erhalten, während die Ausbeuten bei 30°C auf ca. 70 % ansteigen.

Zur Darstellung wurden 1550 g (18 ml) Vinylacetat, 219 g (1,5 mol Adipinsäure, 6,5 g Quecksilber(II)-acetat und 0,15 g Kupferpulver in einen 2 l-Rundkolben eingewogen. Unter starkem Rühren mit einem Magnetrührer wurden 0,5 ml 20 %-iges Oleum zugesetzt, anschließend der Kolben mit einem Glasstopfen verschlossen und 10 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die klare, grünliche Lösung mit 1 l Wasser in ein 5 l-Becherglas gegeben und unter Rühren nach und nach 350 g Natriumcarbonat hinzugefüht, bis die Mischung schwach alkalisch reagierte. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das überschüssige Vinylacetat wurde im Wasserstrahlvakuum bei 55°C abgezogen. Nach Zugabe von 0,1 g Phenothiazin wurde der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 0,3 Torr und 63°C ging das Divinyladipat über. Es wurden 192 g Divinyladipat erhalten (65 % Ausbeute bezogen auf Adipinsäure). Divinyladipat schmilzt bei 26,5°C .

9.8 Darstellung von Diglykolsäuredivinylester

Diglykolsäuredivinylester wurde nach dem gleichen Verfahren wie Divinyladipat aus Diglykolsäure und Vinylacetat durch Umesterung synthetisiert (siehe Kap. 9.7). Zur Darstellung wurden 1550 g (18 mol) Vinylacetat, 201 g (1,5 mol) Diglykolsäure, 6,5 g Quecksilber(II)-acetat und 0,15 g Kupferpulver in einen 2 l-Rundkolben eingewogen. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren 0,5 ml 20 %-iges Oleum zugesetzt. Nach 5-tägiger Reaktion bei 40°C wurde - wie in Kapitel 9.7 beschrieben - aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation gingen bei 0,04 Torr und 35°C zuerst 33 g Acetaldehyd-diacetylal über. Danach destillierten bei gleichem

*) Ein Teil des Divinyladipats wurde von der Firma Merck AG, Darmstadt, bezogen.

Druck und 60°C 118 g Diglykolsäuredivinylester (42 % Ausbeute bezogen auf Diglykolsäure).

Fp.: 35°C

$C_8H_{10}O_5$ (186,16 g·mol^{-1}) ber. C 51,62 % H 5,42 %
gef. C 51,81 % H 5,51 %

Die Abbildungen 38 und 39 zeigen das ^{1}H-NMR- und IR-Spektrum dieser Verbindung.

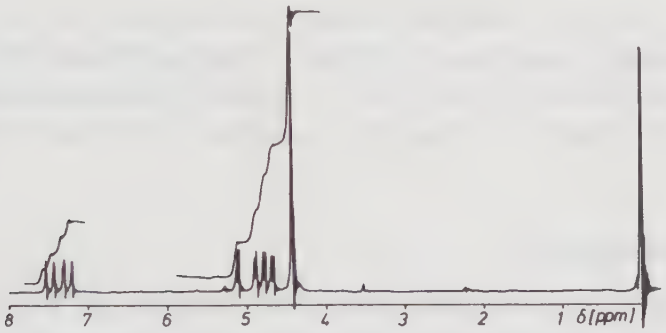


Abb.38:

^{1}H-NMR-Spektrum von Diglykolsäuredivinylester aufgenommen in Tetrachlorkohlenstoff.

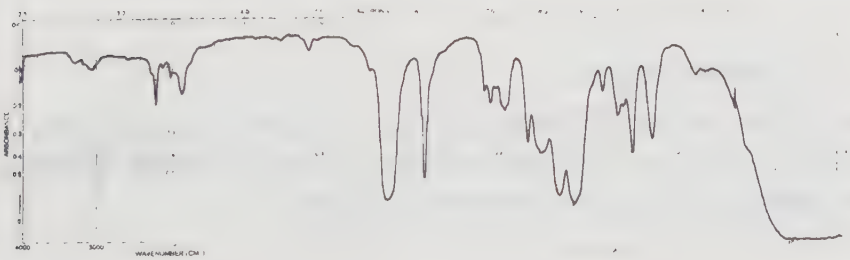


Abb.39:

IR-Spektrum von Diglykolsäuredivinylester (IR-Gerät: PE Modell 457, Film auf NaCl, "medium").

Das Singulett bei 4,4 ppm in Abbildung 38 entspricht den vier Methylenprotonen des Esters. Die beiden jeweils chemisch äquivalenten Methylenprotonen der Vinylgruppen zeigen je ein Duplett bei 4,7 und 5,0 ppm, die beide noch einmal leicht aufgespalten sind (geminale Kopplung). Die Methylenprotonen der Vinylgruppen, deren Resonanzsignale bei 5,0 ppm erscheinen, stehen transständig zu den Methinprotonen der Vinylgruppen. Die beiden Methinprotonen zeigen ein Quartett bei 7,4 ppm.

Abbildung 39 gibt das IR-Spektrum des Diglykolsäuredivinylesters mit der C=C-Doppelbindungsvalenzschwingung bei 1645 cm^{-1} und den ungesättigten C-H-Valenzschwingungen zwischen 3050 bis 3100 cm^{-1} sowie deren Deformationsschwingungen zwischen 945 und 995 cm^{-1} wieder. Die Carbonylbande erscheint bei 1770 cm^{-1}.

9.9 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer 153 bzw. 457 Infrarot-Spektrophotometers aufgenommen. Dazu wurde jeweils 1 Tropfen der betreffenden Substanz auf eine NaCl-Platte gegeben und zu einem Film verstrichen. Die Registriergeschwindigkeit variierte, je nach Gerät, zwischen "slow" und "medium", während die Spalteinstellung stets "normal" war.

9.10 ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Die ^{1}H-NMR-Untersuchungen wurden an einem Varian T 60-Gerät vorgenommen. Als Lösungsmittel wurden Tetrachlorkohlenstoff und Deuterochloroform verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

9.11 Gelchromatographie

Die Oligo-N-vinyl-N-methyl-acetamide (Kap. 8) wurden auf einer gewendelten Teflonsäule von 10 m Länge und 2 mm Durchmesser untersucht. Die Füllung der Säule bestand aus Merckogel OR 6000. Elutionsmittel war THF, das sorgfältig

über KOH und anschließend über Ketyllösung destilliert worden war. Als Analysator diente ein Waters-Differentialrefraktometer Modell R 401. Die Konzentration der Probelösungen betrug ca. 6 %. Es wurden jeweils 30 µl davon auf die Säule gegeben.

10. Zusammenfassung

Durch heterogen-vernetzende Perlcopolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid wurden hydrophile Gele dargestellt, die zur gelchromatographischen Trennung und Reinigung von Substanzgemischen geeignet sind. Der Einsatzbereich dieser Gele ist auf wäßrige Systeme beschränkt, deshalb finden sie ihre Hauptanwendungsgebiete in der Biochemie und in der Medizin.
Derartige stationäre Phasen müssen in Perlform anfallen, um günstige Strömungsverhältnisse in den Chromatographiesäulen zu erzielen. Weiterhin sollte ihre Druckstabilität gewährleistet sein, um eine Verkürzung der Analysenzeiten durch Erhöhung des Elutionsmitteldrucks zu ermöglichen. Eine weitere Hauptanforderung an diese Produkte ist ihre Biostabilität, damit die Chromatographiesäulen für einen Dauerbetrieb geeignet sind.

Bei der Darstellung dieser hydrophilen Gele diente Divinyladipat in Konzentrationen von 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Monomermischung als Vernetzungskomponente.

Mit Quellungsmitteln als Inertkomponente (n-Amylalkohol, tert.-Butanol, n-Propanol, Acetonitril und Äthylenglykolmonoäthyläther) lassen sich auch bei hohen Konzentrationen (67 Gew.-% bezogen auf die Monomerphase) keine Gele mit makroporöser Struktur erzeugen (maximales Ausschlußmolekulargewicht M_{lim} = 20000).

Bei Einsatz von Quellungs-/Fällungsmittelgemischen (n-Amylalkohol/iso-Octan) wächst die Heterogenität des gebildeten Netzwerkes mit steigendem Fällungsmittel- und Vernetzeranteil (M_{lim} = 50000 bis $4 \cdot 10^6$), während bei Verwendung von Quellungsmitteln eine Erhöhung des Vernetzeranteils die Ausschlußmolekulargewichte absinken läßt.
Als Salzzusatz und Schutzkolloid zeigt das System Natriumchlorid / Polyacrylamid die besten Ergebnisse bei der Perlcopolymerisation.

Bei einigen Gelen kommt es während der Polymerisation zu einer Anreicherung der Mikrogele an der Phasengrenze (Monomeres/Wasser) durch die extreme Hydrophilie des Copolymeren im Gegensatz zur hydrophoben Inertkomponente. Durch Belegung der Oberfläche der Tröpfchen der Monomerphase mit den hydrophoben Gruppen eines Emulgators sollte für die Monomerphase eine hydrophobe Außenphase

simuliert werden. Die beobachtete makroskopische Entmischung konnte jedoch durch Zusatz eines Emulgators bei der Perlcopolymerisation nicht völlig zurückgedrängt werden.

Die Gele zeigen bei der gelchromatographischen Trennung von Polyäthylenglykolen und Dextranen über weite Bereiche einen linearen Verlauf der log M-V_e-Eichbeziehung. Sie sind jedoch zur Molekulargewichtsbestimmung unbekannter Proteine nur bedingt geeignet, da bei einigen Proteinen Adsorptionserscheinungen auftreten.

Die Perlcopolymerisate zeigen zur Erzielung hoher Elutionsgeschwindigkeiten ausreichende Druckstabilität. Mikrobenbefall und Verringerung der Durchflußgeschwindigkeit ist während eines mehrwöchigen Betriebes der Säulen nicht festgestellt worden.

Bei Quellversuchen an vernetzten Substanzcopolymerisaten des N-Vinyl-N-methyl-acetamids wird kein Einfluß der Initiatorkonzentration (0,2 bis 2,0 Mol-% AIBN) auf die Vernetzungsdichte beobachtet. Die Vernetzungsdichte nimmt nur bis zu einem Vernetzergehalt von ca. 8 Mol-% (Divinyladipat) zu und bleibt darüberhinaus konstant. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur resultiert in einer Erhöhung der Vernetzungsdichte.
Als hydrophilere Vernetzungskomponente gegenüber Divinyladipat wurde Diglykolsäuredivinylester synthetisiert. Der Ester zeigt bei der vernetzenden Substanzcopolymerisation mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid ähnliche Quellungseigenschaften wie Divinyladipat.

Die Reaktion von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit Dibenzoylperoxid und anderen Perverbindungen wurde genauer untersucht.
Zur radikalischen Initiierung des Monomeren sind Diacylperoxide nicht geeignet. Es resultieren dabei lediglich oligomere Produkte und ein geringer hochmolekularer Anteil.
Bei Dibenzoylperoxid ist dieses Verhalten besonders stark ausgeprägt. Es reagiert extrem schnell mit dem Monomeren zu Oligomeren und einem sehr geringen Anteil an hochmolekularem Produkt. Bei weiterem Erwärmen (70°C) findet eine langsame Abspaltung von Benzoesäure unter Verringerung des Molekulargewichts der

Oligomeren statt. Bei der Reaktion von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit Dibenzoylperoxid wird kein Kohlendioxid abgespalten. 50 % der durch das Dibenzoylperoxid eingesetzten Carboxylgruppen sind nach Abreaktion desselben titrierbar.

Der Polymerisationsgrad Eins mit zwei Oxybenzoylendgruppen ließ sich von den Oligomeren abtrennen und identifizieren.

11. Literaturverzeichnis

1) Determann, H., Gelchromatographie, Berlin-Heidelberg-New York, Springer (1967)

2) Heitz, W., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 210 (1973)

3) Porath, J. und P. Flodin, Nature 183, 1657 (1959)

4) Determann, H., G. Lüben und T. Wieland, Makromol. Chem. 73, 168 (1964)

5) Moore, J.C., J. Polymer Sci. A2, 835 (1964)

6) Heitz, W. und K. L. Platt, Makromol. Chem. 127, 113 (1969)

7) Platt, K. L., Diplomarbeit, Mainz (1966)

8) Krappitz, W., Diplomarbeit, Marburg (1976)

9) Heitz, W., Angew. Chem. 82, 675 (1970)

10) Wicke, E., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 761 (1965)

11) Kelly, R. und F. Billmeyer jr., Gel Permeation Chromatography, Hrsg. K. H. Altgelt und L. Segal, Dekker, New York (1971)

12) Heitz, W. und H. Čoupek, J. Chromatogr. 36, 290 (1968)

13) Seidl, J., J. Malinsky, K. Dušek und W. Heitz, Adv. Polymer Sci. 5, 113 (1967)

14) Burrell, H., Polymer Handbook, Hrsg. J. Brandrup und E. H. Immergut, J. Wiley & Sons, New York (1966), IV - 341

15) Hansen, C. M., J. Paint Tech. 39, 104 (1967) No 505

16) Heitz, W. und P. Bier, Makromol. Chem. 176, 657 (1975)

17) Solomon, O. F., M. Corciovel und C. Boghina, J. Appl. Polymer Sci. 12, 1843 (1968)

18) Lorenz, D. H., Enzycl. Pol. Sci. 14, 239

19) Wesslau, H., Angew. Makromol. Chem. 1, 56 (1967)

20) Jones, R. G., E. Catterall, R. T. Bilson und R. G. Booth, J. C. S. Chem. Comm. 22 (1972)

21) Bevington, J. C. und C. J. Dyball, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 2226 (1975)

22) Barson, C. A. und J. C. Bevington, J. Polymer Sci. 20, 133 (1956)

23) Bevington, J. C. Trans. Faraday Soc. 53, 997 (1957)

24) Bevington, J. C. und J. Toole, J. Polymer Sci. 28, 413 (1958)

25) Horner, L., J. Polymer Sci. 18, 438 (1955)

26) Sato, T., M. Abe und T. Otsu, Makromol. Chem. 178, 1259 (1977)

27) Bevington, J.C., C.J.Dyball und J.Leech, Makromol.Chem. 180, 657 (1979)

28) Platt, K.L., Dissertation, Mainz (1968)

29) Swern, D. und E.F.Jordan, Organic Syntheses, N.Rabjohn, J.Wiley & Sons, New York (1963), Coll.Vol.IV, S. 977

30) Hopff, H. und J.Dohany, Makromol.Chem. 69, 131 (1963).

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Physikalische Chemie, Bereich Polymere, der Philipps-Universität Marburg/Lahn im Januar 1977 begonnen und im März 1979 abgeschlossen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W.Heitz, danke ich für die Überlassung des Themas, für das stete Interesse an der Arbeit und seine wertvollen Anregungen in wissenschaftlichen Diskussionen. Außerdem sei für die Überlassung des Arbeitsplatzes, der Geräte und Chemikalien gedankt.

Ebenso danke ich den Kollegen des Arbeitskreises für ihre ständige Hilfsbereitschaft und viele wertvolle Diskussionen.

Für die Präparation der Probenkörper und die elektronenmikroskopischen Aufnahmen sei Frau A.Scheid und Herrn Professor Dr. K.-A.Seitz gedankt.

Mein Dank gilt insbesondere auch Frau I.Hass für die Anfertigung der vielen Abbildungen.

Lebenslauf

Am 26. Dezember 1949 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Walter Krappitz und seiner Ehefrau Käthe, geb. Simuttis, in Siek Kreis Stormarn geboren. Im November 1966 verließ ich die Realschule Ahrensburg mit der Mittleren Reife und begann im April 1967 eine Chemielaboranten-Lehre bei der Firma Reichhold-Albert-Chemie AG , Hamburg. Nach abgeschlossener Lehre begann ich im September 1970 ein Ingenieurschulstudium der Fachrichtung Chemie an der FHS Aachen, Abt. Jülich. Dort legte ich im Juni 1973 die Abschlußprüfung ab und schrieb mich im Oktober des gleichen Jahres an der Philipps-Universität Marburg/Lahn in der Fachrichtung Chemie ein. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung bestand ich im Dezember 1973 und die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Dezember 1975. Die Diplomarbeit fertigte ich bei Prof. Dr. W. Heitz am Fachbereich Physikalische Chemie, Bereich Polymere, an. Dabei befaßte ich mich mit dem Copolymerisationsverhalten von N-Vinyl-N-methyl-acetamid. Im Januar 1977 begann ich die Arbeiten für die vorliegende Dissertation, die auf dem Thema der Diplomarbeit aufbaut.